

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



### Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

### Nutzungsrichtlinien

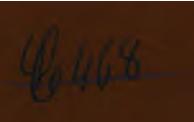
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

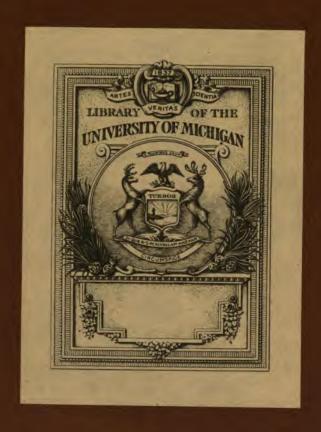
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + Beibehaltung von Google-Markenelementen Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

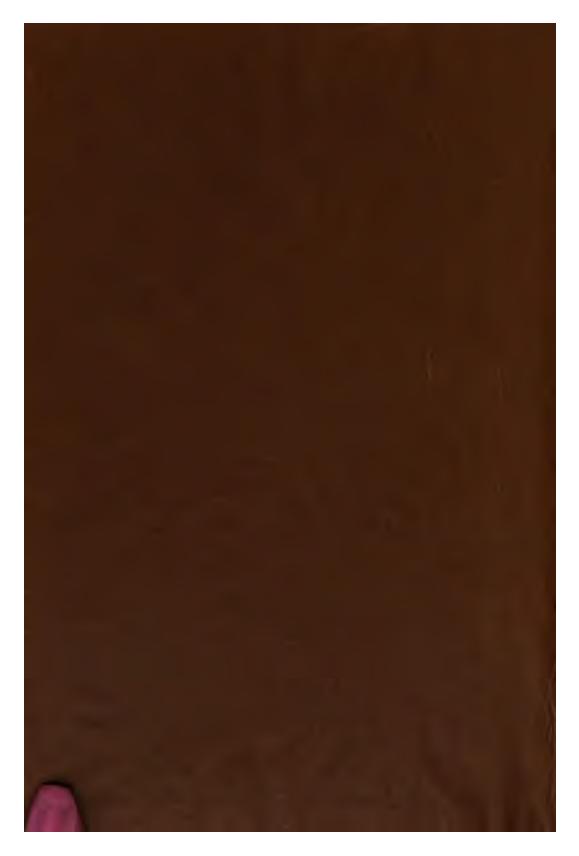
### Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com/durchsuchen.













Wilhelm Henneberg. \* 10. September 1825. † 22. November 1890.

# Die jandwirtschaftlichen Versuchs-Stationen.

### Organ für

## naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft.

### Unter Mitwirkung

### sämtlicher Deutschen Versuchs-Stationen

herausgegeben von

### Dr. Friedrich Nobbe,

Geheimer Hofrat, Professor an der Kgl. Akademie und Vorstand der physiologischen Versuchs- und Samenkontroll-Station zu Tharand.

"Concordia parvae res crescunt . . ."



Band XXXIX. 1891.

Mit 11 Tafeln.

BERLIN.

VERLAG VON PAUL PAREY.

Vorlagshandlung für Landwirtschaft, Gartonban und Forstwooss.

SW., 10 Hedemannstrasse.

1891.

Comp. acto Have. 10-72-76 13896

### Inhalt

### Autoren.

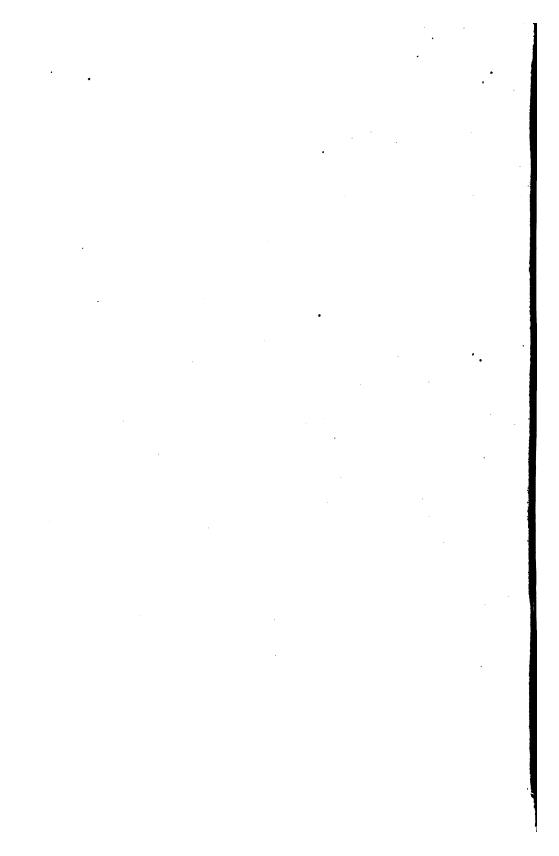
Allen Rea D Morrows	Seite
Allen, E.: s. B. Tollens.  Atterberg, Albert: Die Klassifikation der Saatgersten Nord-Europas	77
Derselbe: Neues System der Hafer-Varietäten nebst Beschreibung	
der nordischen Haferformen · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	171
Derselbe: Über die Bedeutung der Feuchtigkeitsbestimmungen in	
der Samenkontrolle · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	205
Barth, Max: Untersuchungen von im Elsass gezogenen Tabaken und einigen Beziehungen zwischen der Qualität des Tabaks und seiner	
Zusammensetzung	81
Bauer, R. W.: Über eine aus Quittenschleim entstehende Zuckerart	469
de Chalmot, G.: s. B. Tollens.	
Creydt, s. B. Tollens.	
Fleischmann, W.: Beiträge zur Theorie der Entrahmung der Milch	
durch Centrifugalkraft. Mit Abbildung	31
Gans, R.: s. B. Tollens.	
Graffenberger, C.: Über die Zusammensetzung der Kaninchenknochen	
im hohen Alter	115
Günther, A.: s. B. Tollens.	
Hädicke, J.: s. B. Tollens.	
Henkel, Th.: Citronensäure als normaler Bestandteil der Kuhmilch	143
Hiltner, L.: s. Mitteil. a. d. pflanzenphysiolog. VersStation Tharand. Hoffmeister, W.: Die Cellulose und ihre Formen. Das Cellulose-	
gummi · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	461
Hotter, E.: s. Mitteil. a. d. pflanzenphysiolog. VersStation Tharand.	401
Jackson, J.: s. B. Tollens.	
Kellner, A.: s. Mitteil. a. d. agrikchem. Laboratorium d. Kgl. Japan.	
land- u. forstw. Instituts zu Tokio, Komaba.	
Kent, W.; s. B. Tollens.	
Kozai, Y.: s. Mitteil. a. d. agrikchem. Laboratorium zu Tokio,	
Komaba.	
Lindsay, J. B.: s. B. Tollens.	
Maxwell, W.: s. E. Schulze.	
Mitteilungen a. d. pflansenphysiologischen Versuchs - Station	
Tharand.	
XLVI. NOBBE, F., E. SCHMIDT, L. HILTNER und E. HOTTER: Ver-	
suche über die Stickstoff-Assimilation der Leguminosen	
(mit 2 graph, u. 9 photograph, Tafeln)	327

•	Galta
XLVII. HILTNER, L., Über die Beziehungen verschiedener Bakterien- und Schimmelpilz-Arten zu Futtermitteln und Samen. I. Methode zur Frischebestimmung der Futtermittel und	Seite
Mehle	471
Mitteilungen a. d., agrikchem. Laboratorium des Kgl. Japan.	
land- u. forstwirtsch. Instituts zu Tokio, Komaba.	
XVI. Kellner, A., Y. Kozai und Y. Mori: Untersuchungen über	
die Veränderungen der Futtermittel beim Einsäuern in	
Mieten · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	105
XVII. Dieselben und M. Nogaoka: Düngungsversuche mit Reis	
AVII, Dieseiden und M. Nogaoka: Dungungsversuche mit Reis	361
Mori, Y.: s. Mitteil. a. d. agrikchem. Laboratorium d. Kgl. Japan.	
land- u. forstw. Instituts zu Tokio, Komaba.	
Nogaoka, M.: s. ebenda.	
Nobbe, F.: s. Mitteil. a. d. pflanzenphysiol. VersStation Tharand.	_
Pfeiffer, Th.: WILHELM HENNEBERG (Nekrolog) mit Bildnis · · · ·	1
Rischbieth, s. B. Tollens.	
Scheibe, Anton: Über den Ursprung der Citronensäure als Bestand-	
teil der Milch	153
Schmid, E.: s. Mitteil. a. d. pflanzenphysiolog. VersStation Tharand.	
Schulze, E., E. Steiger und W. Maxwell: Untersuchungen über die	
chemische Zusammensetzung einiger Leguminosen-Samen · · · ·	269
Sohst, s. B. Tollens.	
Steiger, E.: s. E. Schulze.	
Swaving, A. J.: Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren der	
niederländischen Buttersorten	127
	141
Stone, W. E.: s. B. Tollens.	
Tollens, B.: Untersuchungen über Kohlenhydrate (in Verbindung mit	404
verschiedenen Mitarbeitern s. S. V.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<b>4</b> 01
Wehmer, C.: s. B. Tollens.	
Wheeler, H. J.: s. B. Tollens.	
Weiske, H.: Übt die anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen	
einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Knochen aus?	
I. Abhandlung	17
Derselbe: Übt anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen einen	
Einfluss auf das Körpergewicht der Tiere und auf die Zusammen-	
setzung der Knochen aus? II. Abhandlung · · · · · · · ·	241
-	
<b>~</b> 1	
Sachregister.	
· <del></del>	
Allmamainas	
Allgemeines.	
Fachliterarische Eingänge · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	477
Personal-Notizen: Oemler S. 400. L. Just † S. 480. — M. Fleischer	
S. 480. — H. TACKE S. 480. — L. WITTMACK S. 480. — TH,	
Pfeifffr S. 240. — F. Lehmann S. 240. — G. Kalb S. 240. —	
Th. Omeis S. 240. — C. Full S. 240. —	
W. Henneberg. Nekrolog von Th. Pfelffer (mit Bildnis) · · · · ·	1

Pflanzenwachstum. Bestandteile der Pflanzen. Vegetationsversuche. Pflanzenfeinde.	Seite
Die Klassifikation der Saatgersten Nord-Europas, von Dr. Alb. Atterberg Neues System der Hafervarietäten nebst Beschreibung der Nordischen	77
Haferformen, von Demselhen	171
setzung, von Dr. Max Barth	81
Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung einiger Legumi-	
nosensamen, von E. Schultze, E. Steiger und W. Kaxwell · · I. Die Samen der gelben Lupine (Lupinus luteus)	269
A. Bestandteile der entschälten Santen	271
B. " Samenschalen · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	290
und der Ackerbohne (Faba vulgaris) · · · · · · · ·	297
III. Die Samen der Sojabohne (Soja hispida) · · · · · · ·	311
Untersuchungen über Kohlenhydrate von B. Tollens.  A. Einleitung: Über die "stickstofffreien Extraktstoffe" oder sog.	011
"Kohlenhydrate" der Pflanzenstoffe	401
	201
B. Uber die Entdeckung von wahren Kohlenhydraten im allgemeinen durch die Lävulinsäure-Reaktion (von C. Wehmer u. B. Tollens)	405
C. Über die Zuckersäure und die Entdeckung von Dextrose in	300
Gemengen von Kohlenhydraten durch die Zuckersäure-Reaktion	
(von Sohst, R. Gans und B. Tollens) · · · · · · · · · ·	408
y '	200
D. Uber die Entdeckung von Galaktose - Gruppen (Galaktan etc.) in Kohlenhydraten und pflanzlichen Stoffen durch die Schleim-	
säure-Reaktion (von W. KENT, RISCHBIETH, CREYDT und	414
B. Tollens)	414
E. Uber die Entdeckung von Lävulose-Gruppen in Kohlenhydraten, z. B. in der Raffinose (von J. Hädicke und B. Tollens)	<b>42</b> 0
F. Über die Mannose (von B. Tollens, J. B. LINDSAY und	400
J. Jackson)	422
Bedeutung in den Pflanzenstoffen und ihre Entdeckung durch Farbenreaktionen, sowie durch Furfurolbildung (von	
B. Tollens in Gemeinschaft mit W. E. Stone, H. J. Wheeler,	
E. Allen, A. GUNTHER und G. DE CHALMOT) · · · · · · · · Die Cellulose und ibre Formen. Das Cellulosegummi, von Dr. W.	425
Hoffmeister · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	461
Über eine aus Quittenschleim entstehende Zuckerart, von Dr. B. W.	
Bauer	469
Versuche über die Stickstoff-Assimilation der Leguminosen, von Dr.	
F. Nobbe, E. Schmid, Dr. L. Hiltner und Dr. E. Hotter (mit	
2 graph. und 9 photograph. Tafeln).	000
1. Versuchs-Einrichtung. Herstellung des Impfmaterials	328
2. Erster Versuch · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	332

· ·	Seite
3. Zweiter Versuch · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	345
4. Weitere Versuche über die Wirkung von Bakterien	
verschiedener Herkunft auf eine Papilionaceen-Gattung 5. Versuch über die Verbreitungsfähigkeit der Wurzel-	353
bakterien im Boden · · · · · · · · · · · · · ·	355
6. Untersuchungen über die Bakteroiden und Schleimfäden	356
o. Chooled changen about the Dakker olden and Demonstrates	000
Über die Beziehungen verschiedener Bakterien und Schimmelpilz-Arten zu Futtermitteln und Samen, von Dr. Lorenz Hiltner · · · · ·	471
Düngungsversuche.	
Düngungsversuche mit Reis, von Dr. O. Kellner, Y. Kozai, Y. Mori	
und M. Nagaoka	361
Nahrungs- und Futtermittel. Fütterungsversuche.	
Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren der Niederländischen	
Buttersorten, von A. J. Swaving	127
Untersuchungen über die Veränderungen der Futtermittel beim Ein-	
säuern in Mieten, von Dr. O. Kellner, Y. Kozai, Y. Mori · ·	105
Citronensäure als normaler Bestandteil der Kuhmilch, von Th. Henkel	143
Über den Ursprung der Citronensäure als Bestandteil der Milch von	
Dr. Scheibe · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	153
Übt anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen einen Einfluss auf	
die Zusammensetzung der Knochen aus? von Prof. Dr. H. Weiske 17.	241
Über die Zusammensetzung der Kaninchenknochen im hohen Alter, von L. Graffenberger	445
L. Granenberger	115
Technisches.	
Beiträge zur Theorie der Entrahmung der Milch durch Centrifugalkraft,	
(mit Abbildung) von Prof. Dr. W. Fleischmann.	
I. Die Bewegung der Fettkügelchen der Milch während der Rahm-	
absonderung	31
II. Druck der in einer cylindrischen, um eine vertikale Axe rotieren-	
den Centrifugentrommel enthaltenen Milch auf die Trommelwand	38
III. Berechnung des Verhältnisses der auf eine bestimmte Milchmenge	
in einer rotierenden cylindrischen und senkrechten Centrifuge	
wirkenden Centrifugal-Beschleunigung einerseits und der auf	
die gleiche Milchmenge wirkenden Beschleunigung der Schwer-	
kraft andererseits	39
IV. Die Grundlagen zu Betrachtungen über die Sicherheit der	
Trommeln der Milchcentrifugen	40
V. Über die Sicherheit der Trommeln der Milchcentrifugen	44
VI. Aufstellung einer Formel für die Sicherheit der Trommel einer	
Milchcentrifuge	51
VII. Die Formel über die innere Spannung in der Trommelwand von	E C
Milchcentrifugen	56

i de la companya de	Seite
VIII. Weitere Untersuchung der gewonnenen Formel · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	68 69 74
Analytisches.	
Die Cellulose und ihre Formen. Das Cellulosegummi, von W. Hoffmelster Über die Beziehungen verschiedener Bakterien- und Schimmelpilz-	171 883 461 471
Zur Statistik des landw. Versuchswesens.	
Reglement, Instruktionen und Tarife der neubegründeten Versuchs- Station zu Madrid.	
Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.	
Besprechung, betr. die Gebräuche im Futtermittelhandel zu Berlin am 15. und 16. Januar 1891  Zusammenstellung der Untersuchungs-Resultate, betr. Extraktionsver-	213
fahren bei Superphosphaten und bei Vergleichung der Molybdän- Methode mit der Citrat-Methode	383



### Wilhelm Henneberg †.

Aus der Reihe Derjenigen, welche an der Wiege der landwirtschaftlichen Versuchs - Stationen in Deutschland gestanden haben, ist am 22. November 1890 ein Mann geschieden, der in rastloser Thätigkeit durch epochemachende Untersuchungen die Landwirtschaft gefördert hat, dessen bahnbrechenden Forschungen auf dem Gebiete der Tierernährungslehre die Agrikulturchemie nicht zum geringsten Teil ihre jetzige ehrenvolle Stellung unter den Schwesterwissenschaften verdankt, dem Alle, die ihm im Leben jemals nahegestanden haben, in dankbarster Anhänglichkeit ein dauerndes Andenken bewahren werden. Das Bild unseres Wilhelm Henneberg wird den meisten Lesern dieser Zeitschrift in seiner schlichten Grösse noch lebendig vor Augen stehen, sein Wirken und Schaffen, sein Denken und Empfinden beeinflusst schon seit langen Jahren das von ihm bevorzugte Arbeitsgebiet, Manchem vielleicht unbewusst, in hervorragendstem Grade, sodass einige kurze biographische Notizen genügen werden, dem hochverehrten Manne auch an dieser Stätte ein bescheidenes Denkmal zu errichten.

WILHELM HENNEBERG wurde geboren am 10. September 1825 in Wasserleben in der Grafschaft Stolberg - Wernigerode als ältester Sohn des Pächters der dortigen gräflichen Domäne. Den ersten Unterricht erhielt er durch Privatlehrer. Einer unter ihnen wurde insofern von entscheidendem Einfluss auf seine spätere Lebensthätigkeit, als derselbe durch einen regen Verkehr mit den Ilsenburger Hüttenbeamten die in dem Knaben schlummernde Neigung zu den Naturwissenschaften weckte und wesentlich förderte. Später besuchte er das Gymnasium in Braunschweig, sowie das Collegium-Carolinum daselbst, an welcher Anstalt er Ostern 1844 das Maturitätsexamen bestand. Seine anfängliche Absicht, sich dem Berg- und Hüttenwesen zu widmen, gab er auf und wandte sich, angeregt durch Liebig's Schriften

und Schleiden's wissenschaftliche Botanik, wesentlich dem Studium der physiologischen Chemie zu. Ostern 1845 bezog er daher die Universität Jena. Hier beschäftigten ihn nicht allein die Naturwissenschaften, sondern auch Vorträge über höhere Mathematik und Philosophie, und hier entstand als erste Publikation des zwanzigjährigen Studenten eine "Notiz über Zirkon". Von Michaelis 1846 bis Ostern 1848 finden wir ihn in Giessen vorzugsweise im Liebig'schen Laboratorium thätig, welcher Zeit wir gleichfalls mehrere Arbeiten verdanken. Die nächsten Jahre verwandte Henneberg zu seiner weiteren Ausbildung in der Landwirtschaft und der Agrikulturchemie. Gelegenheit hierzu bot sich ihm teils in der väterlichen Wirtschaft, wo er sich ein Laboratorium einrichtete und nebenbei die Eleven seines Vaters, sowie auch an der Ackerbauschule in Badersleben unterrichtete, teils auf Reisen, die ihn im Frühjahr 1850 bis nach England führten. Am 31. Dezember 1849 erwarb er sich in Jena den philosophischen Doktortitel. Seine erste, höchst bescheiden mit 100 Thaler Gehalt dotierte Stellung fand er im Frühjahr 1851 als zweiter Sekretär und Redakteur der Mitteilungen des landwirtschaftlichen Vereins im Herzogthum Braunschweig. Aber bereits nach einem Jahre wurde er zum Sekretär der reorganisierten "Königlich Hannoverschen Landwirtschafts-Gesellschaft" zu Celle ernannt, in welcher Eigenschaft er neben den allgemeinen Sekretariatsgeschäften mit der Ausführung chemischer Untersuchungen und der Herausgabe des von ihm begründeten "Journals für Landwirtschaft" betraut wurde. Seit der im Sommer 1857 erfolgten Errichtung der zu den Instituten der genannten Gesellschaft gehörigen — 1874 nach Göttingen verlegten — landwirtschaftlichen Versuchs-Station Weende war Henneberg Dirigent derselben. begann recht eigentlich seine von schönsten Erfolgen gekrönte, segensreiche Thätigkeit; seine in Weende ausgeführten, bewunderungswürdigen Arbeiten haben diesen kleinen Ort weit über die Grenzen Deutschlands bekannt gemacht. Die hohen Verdienste, welche er sich in seinen verschiedenartigen Stellungen zur Hannoverschen Landwirtschafts-Gesellschaft, deren Beamter er bis zu seinem Tode geblieben ist, um diese sowohl, wie um die Landwirtschaft im allgemeinen erworben hat, fanden namentlich bei Gelegenheit seines 25jährigen Beamten-Jubiläums im Jahre 1877 allseitige, warme Anerkennung. Ostern 1865

begann er seine Lehrthätigkeit als ausserordentlicher Professor an der Universität Göttingen; im Juni 1873 wurde er daselbst zum Ordinarius ernannt. Es ist ihm nicht vergönnt gewesen, jemals eine aussergewöhnlich grosse Zahl von Zuhörern um sich zu versammeln. Teils lag dies daran, dass die Studierenden der Landwirtschaft die Annehmlichkeiten der grossen Universitätsstädte einem mehr oder weniger ausschliesslich dem Studium gewidmeten Leben in Göttingen vorzuziehen pflegen, teils mag hierzu auch der streng wissenschaftliche Charakter der Henne-BEBG'schen Vorträge beigetragen haben, welche frei waren von jeglicher Effekthascherei und sich bei aller daraus hervorleuchtenden Liebe für die praktische Landwirtschaft auf einer dem Universitätsstudium entsprechenden, theoretischen Grundlage aufbauten. Seine sämtlichen Schüler aber, welche seinen ruhigen und klaren Auseinandersetzungen mit vollem Verständnis gefolgt sind, werden einig sein in der Erkenntnis, dass ihnen ein unvergänglicher Schatz sorgfältig gesichteter und zusammengestellter wissenschaftlicher und praktischer Thatsachen geboten worden ist.

Wer es unternehmen will, ein vollständiges Bild von der wissenschaftlichen Bedeutung Henneberg's zu entwerfen, muss die Geschichte der Tierernährungslehre schreiben. Wir können an dieser Stelle nur einige seiner folgereichsten Errungenschaften als Marksteine auf seiner Forscherbahn hervorheben.

Als Henneberg die Leitung der Versuchs-Station Weende übernahm, beherrschte die von Tharr begründete "Heuwertstheorie" die Fütterungslehre mehr oder weniger vollständig. Ihm war es vorbehalten, an schlagenden Beispielen nachzuweisen, zu welchen Verirrungen die konsequente Anwendung der Heuwerte führen musste. Zwar war von anderer Seite der Versuch gemacht worden, die als unzuverlässig befundene Lehre vom Heuwert durch eine Verschmelzung mit chemischen Grundsätzen zu retten. Henneberg jedoch erkannte mit sicherem Blick, dass es sich hier nur um die künstliche Erhaltung eines schlecht fundamentierten Gebäudes handeln konnte, und schreckte daher nicht vor der vollständigen Zerstörung desselben zurück. Trotz vielfacher Lücken, die selbstverständlich in dem ihm zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterial überall noch zu Tage traten, gelangte er doch bald zu dem Ergebnis, "dass sich die auf die chemische Zusammensetzung der Futterstoffe gegründete Rechnung im Vergleich mit der auf Heuwert basierten meistens als zuverlässiger herausstellt." Der Heuwertstheorie war hiermit das Urteil gesprochen; an ihre Stelle tritt von nun an die Fütterung nach "rein chemischen Grundsätzen."

Das erste Heft der "Weender Beiträge", auf welches sich obige kurze Darlegung stützt, führt uns aber noch einen bedeutungsvollen Schritt weiter. Die darin mitgeteilten Versuche über das Erhaltungsfutter sind die ersten mit landwirtschaftlichen Haustieren, bei welchen die sensibeln Einnahmen und des Tierkörpers genau bestimmt und untersucht wurden. Aus der grossen Zahl von Fragen, deren Erörterung sich hieran knüpft, seien nur zwei hervorgehoben. Die viel umfassende Lehre von der Verdaulichkeit der Futterbestandteile findet hier ihre ersten sicheren Stützen, die Gesetze von dem Stickstoffumsatz und Ansatz beginnen von hier an, im Anschluss an die fast gleichzeitig erschienenen Untersuchungen der Münchner physiologischen Schule, auch für die Tierernährungslehre Form und Gestalt zu gewinnen. Wir haben hiermit die Fäden in Händen, an welchen bis auf den heutigen Tag emsig weiter gesponnen wird. Für den Eindruck, welchen diese fundamentalen Untersuchungen Henneberg's gemacht haben, ist es bezeichnend, dass einer seiner bedeutendsten Fachgenossen, E. v. Wolff, das Jahr 1860, in welchem er das erste Heft seiner "Beiträge" veröffentlichte, als den Beginn einer neuen Entwicklungsperiode der landwirtschaftlichen Tierernährungslehre bezeichnet. Recht dürfen wir Henneberg als den Vater dieser Wissenschaft ehren.

Ebenso muss dem zweiten Heft der "Weender Beiträge" eine hervorragende Bedeutung beigemessen werden. Die Ausnutzung der Futterstoffe, sowie die Fleischbildung im Körper des Wiederkäuers finden hier, teilweise in Bestätigung früherer Resultate, eine scharfe Beleuchtung. Weniger sind es neue bahnbrechende Gesichtspunkte, welche uns hier entgegentreten; aber die Detailforschung liefert eine Fülle interessanter Ergebnisse. So erfahren wir u. a., dass ein Teil der Rohfaser, und zwar von der Zusammensetzung der Cellulose, verdaulich ist, und dass sich hiermit ein unverdaulicher Teil der Extraktstoffe, welcher als Lignin anzusprecheu ist, kompensiert. Wir finden den Ausgang für die Lehre von der Verdauungs-Depression in der knappgefassten Schlussfolgerung, dass "der Zusatz grösserer

Mengen von absolut verdaulichen Nährstoffen auf die Ausnutzung der verdaulichen Bestandteile des Rauhfutters einen je nach der Masse und der Art des Zusatzes verschiedenen, meist deprimierenden Einfluss ausübt." Wir hören, dass "es in den vorliegenden Fällen gelungen ist, für die Beziehungen zwischen Ausnutzung des Rauhfutters und Qualität des Beifutters sehr annähernd zutreffende mathematische Ausdrücke zu finden." Wir erblicken in den Studien über das Stickstoffgleichgewicht im Tierkörper, über die Beziehungen zwischen dem Fleischansatz und der Nahrungsaufnahme die Grundlagen auch unserer heutigen Anschauungsweise.

Hand in Hand mit diesen Untersuchungen gingen Versuche zur weiteren Zerlegung der Futtermittel in chemisch und physiologisch möglichst verwandte Stoff-Gruppen. Wir verdanken diesen Bestrebungen die bekannten "Weender Methoden", die nicht allein von den deutschen Agrikulturchemikern sehr bald allgemein eingeführt wurden, sondern auch im Ausland die gebührende Würdigung fanden. So schreibt z. B. L. Grandeau in der Vorrede zur deutschen Ausgabe seines Lehrbuchs, dass letzteres zum Teil Henneberg gehöre, weil dessen Methoden seit langen Jahren in seinem Laboratorium zur Anwendung kämen. Die den "Weender Methoden" noch anhaftenden Mängel sind Henneberg selbst sehr wohl bekannt gewesen, er hat sich stets bemüht, die bessernde Hand anzulegen, aber es ist bezeichnend, dass bis in die Neuzeit Niemand eine ausschlaggebende Umgestaltung derselben durchzuführen vermocht hat.

Auch an der Schwelle der letzten Entwicklungsperiode der Tierernährungslehre finden wir Henneberg als Pionier auf dem neuen Gebiete mutig kämpfend. Es ist ihm gelungen, von der Königlich Hannoverschen Regierung die Mittel zur Errichtung eines Pettenkofers'schen Respirations-Apparates in Weende — eine Reihe von Jahren des einzigen im Dienste der Landwirtschaft — zu erlangen. Die Arbeit beginnt, und bald können die ersten "Stoffwechsel-Gleichungen" für landwirtschaftliche Haustiere veröffentlicht werden. Diese gewähren uns bekanntlich ein vollständiges Bild über den Gesamt-Haushalt eines Tieres, über die Veränderungen, welche sich in dem Gesamt-Stoffwechsel abspielen, über das Mass und die Richtung, in welchen dieselben verlaufen. Alles Streben auf dem Gebiete der landwirtschaftlichen Tierernährungslehre muss auf dies

eine Ziel hinsteuern, denn schliesslich laufen all die weit verzweigten und viel verschlungenen Pfade der Forschung in der Frage nach dem Umsatz und Ansatz von Eiweiss und Fett zusammen. Ohne Hülfe des Respirationsapparates würde es daher niemals gelingen, wissenschaftlich sicher gestellte Grundlagen für die Tierernährungslehre zu schaffen. Henneberg aber hat sich den unvergänglichen Ruhm erworben, auch auf diesem Wege bahnbrechend gewirkt zu haben und trotz mancher Enttäuschungen unverzagt weiter geschritten zu sein. Die Resultate seiner ersten grossen Versuchsreihe finden sich in seinem klassischen Werke, den "neuen Weender Beiträgen", zusammenge-Eine Fülle des wertvollsten Beobachtungsmaterials gelangt hier, in mustergültiger Weise verarbeitet, zur Darstel-Nichts bleibt unberücksicht. Kaum eine hierher gehörige Frage taucht in der Tageslitteratur auf, die nicht bereits in den "Beiträgen" wenigstens gestreift worden wäre. doch bezeichnet Henneberg dieselben in höchster Bescheidenheit nur als "mühevolle und abspannende Kundschafter-Dienste auf einem neu erschlossenen Forschungsgebiete". und abspannend gewiss, aber Kundschafterdienste, welche die Entscheidungsschlacht würdig vorbereiten!

1879 begann Henneberg die Bearbeitung eines Versuchsplanes, der sich in die Frage zusammenfassen lässt: "Welchen Einfluss übt der Zusatz steigender Mengen der verschiedenen Nährstoffe zum Erhaltungsfutter auf den Gesamt-Stoffwechsel ausgewachsener Tiere aus?" Die Bedeutung einer derartigen Fragestellung braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. Die erste Reihe dieser Versuche mit steigenden Eiweissmengen wurde planmässig durchgeführt, konnte aber infolge verschiedener Zwischenfälle erst kürzlich zur Veröffentlichung gelangen. Ahnliche Untersuchungen bezüglich des Fettes und der Kohlenhydrate aus dem Jahre 1882 sind als gescheitert zu betrachten und haben bislang keine Wiederholung erfahren können, weil die Mittel der Versuchsstation zu einem als unabweisbar notwendig erkannten Umbau einzelner Teile des Respirationsapparates nicht ausreichten. Nach langen Verhandlungen vermochte Henneberg endlich von der Regierung die Bewilligung eines Extra-Zuschusses für diesen Zweck zu erlangen, und konnte infolgedessen im Frühjahr 1889 mit den Vorversuchen wieder beginnen. Für die nächste Zukunft war eine Wiederaufnahme des alten Versuchsplans in Aussicht genommen, diese zu erleben ist aber Henneberg nicht mehr beschieden gewesen. Er hat sein grosses Lebenswerk unvollendet zurücklassen müssen. Unsere Wissenschaft aber muss sich mit der Hoffnung zu trösten suchen, ein Anderer werde pietätvoll da wieder anknüpfen, wo die Hand des Meisters abgebrochen hat.

Flüchtigen Schrittes sind wir an den geistigen Schöpfungen Henneberg's, die seine dominierende Stellung in der Tierernährungslehre erkennen lassen, vorübergeeilt. Wie viel er aber sonst noch in seinem unermüdlichen Schaffensdrange geleistet hat, wird auch der Fernerstehende aus der ungemein grossen Zahl seiner Arbeiten entnehmen, die sich hier anhangsweise zusammengestellt finden.

Für die wissenschaftliche Bedeutung Henneberg's spricht endlich die Thatsache, dass zahlreiche unserer hervorragendsten Agrikulturchemiker sich freudig und stolz als seine Schüler bekennen.

Wie als Forscher, so auch als Mensch wahrhaft gross bleibt das Bild Henneberg's unserm Gedächtnis eingeprägt. Ein milder Ernst, gepaart mit Herzensgüte und Bescheidenheit, den vornehmsten Eigenschaften eines edlen Charakters, bildete den Grundton seines ganzen Wesens. Streng gegen sich selbst, nachsichtig gegen Andere, für sich gern auf Ruhm und Ehre verzichtend, Andere stets unterstützend und fördernd, dabei die Wahrheit im höchsten Sinne über Alles stellend, so haben ihn seine zahlreichen Freunde, seine Schüler und Fachgenossen schätzen und verehren gelernt. Dankbar werden sich auch weite Schichten der Bevölkerung seines Gemeinsinns erinnern, der ihn Opfer jeder Art, überall wo es galt etwas Gutes oder Schönes zu fördern, freudig bringen hiess.

Seinem reichen und vielseitigen Wirken entsprechend waren auch die ihm zu teil gewordenen Auszeichnugen manigfacher Art. Nicht weniger wie 17 Vereine und wissenschaftliche Gesellschaften in Deutshland und dem Auslande haben ihn zum Mitgliede, vielfach auch zum Ehrenmitgliede ernannt. Ausser mehreren Orden wurde ihm s. Z. als Erstem die grosse goldene Medaille der Liebigstiftung verliehen; im Jahre 1867 ernannte ihn die medizinische Fakultät der Universität Halle zum Doctor honoris causa und im Herbst 1889 wurde ihm der Titel als Geheimer Regierungsrat beigelegt.

Ein Jahr vor seinem Tode traf ihn bereits ein leichter Schlaganfall, der ihn einige Monate an's Krankenlager fesselte, ohne ihn jedoch zu verhindern, mit ungeschwächten Geisteskräften an Allem, was ihn bis dahin bewegt und beschäftigt hatte, in altgewohnter Liebe und Gewissenhaftigkeit teilzunehmen. Unter der treuen, aufopfernden Pflege, die er in seiner Häuslichkeit fand, erholte er sich, namentlich während eines längeren Sommeraufenthaltes im Harze, in erfreulichster Weise. Nur das Sprechen verursachte ihm noch grosse Schwierigkeiten. Sonst aber gemahnte nichts mehr an die einmal überstandene Gefahr, und wenn auch Mancher voll Sorge in die Zukunft geblickt haben mag, so hat das rasche Ende doch wohl Alle wie ein völlig unvorbereiteter Schlag getroffen. In Greene bei Kreiensen, wo er zum Besuch einer dort lebenden Schwester erst wenige Stunden weilte, ist er am Abend des 22. November 1890 sanft entschlafen.

Auch die Trauerfeier legte Zeugnis dafür ab, in wie reichem Masse er Liebe und Verehrung in den Herzen Aller zurücklässt. Zahlreich waren seine Freunde, Fachgenossen und Schüler von Nah und Fern herbeigeeilt, einig in dem Gefühle, einen schier unersetzlichen Verlust erlitten zu haben. Als Vertreter der Mitglieder des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen, sowie der Henneberg'schen Schüler widmete Geheimrat Märcker dem geschiedenen Meister warme Worte hoher Anerkennung und tiefgefühlten Dankes für all das Grosse, was er der Wissenschaft geleistet, für all das Gute, was er ihren Jüngern als väterlicher Freund und Berater stets in so reichem Masse gewährt hat. Die Beisetzung erfolgte auf dem Friedhof in Weende.

Aus Kreisen, die ihm im Leben nahe gestanden haben, kommt die Anregung, ihm an der Stätte seiner Wirksamkeit in Göttingen ein dauerndes Denkmal in Gestalt einer Büste zu setzen. Dieser Gedanke wird sicherlich in vielen Herzen freudigen Wiederhall finden. Eindringlicher aber als Stein und Erz, werden die Werke des Entschlafenen zur Nachwelt reden und dem Namen Wilhelm Henneberg ein ruhmvolles Gedächtnis sichern.

#### Litteratur-Verzeichnis.

Nachstehende Zusammenstellung ist zum grössten Teil in etwas abgekürzter, aber mehrfach ergänzter Form einem Aufsatze entnommen, welchen der Verstorbene bei Gelegenheit des 25 jährigen Bestehens der VersuchsStation Weende-Göttingen im Journal für Landwirtschaft (1882 S. 558) veröffentlicht hat. Dieses Verzeichnis von Arbeiten der Versuchs-Station ist einerseits bis zur Neuzeit vervollständigt, andererseits sind die aus der Zeit vor Gründung der Versuchs-Station stammenden Publikationen hinzugefügt worden. Sicherlich bedarf es keiner näheren Begründung, dass auch die unter der Leitung HENNEBERG's entstandenen Arbeiten seiner Mitarbeiter und Schüler Aufnahme gefunden haben. Wohlwollen und Bescheidenheit haben den Verstorbenen häufig veranlasst, seinen Namen fast unerwähnt zu lassen, aber die betreffenden Verfasser wissen selbst jedenfalls am besten, wessen Geist ihre Feder geführt hat.

### Abkürzungen.

L. A. - Liebig's Annalen der Chemie.

J. f. L. - Journal für Landwirtschaft.

V. St. - Landwirtschaftl. Versuchs-Stationen.

J. f. p. Ch. — Journal für praktische Chemie. Z. f. a. Ch. — Zeitschrift für analytische Chemie.

Z. f. M. = Zentralblatt f. d. medizinischen Wissenschaften.

Z. f. B. - Zeitschrift für Biologie.

Z. f. phs. Ch. = Zeitschrift für physiologische Chemie.

### I. Jena, Giessen, Wasserleben.

1. Notiz über Zirkon. J. f. p. Ch. 38, 8, 508.

2. Über die unorganischen Bestandteile des Hühnerblutes. L. A. 61, S. 255-261.

3. Über phosphorsaure Salze und über einige pyrophosphorsaure Doppelsalze L. A. 65, S. 304-356.

4. Neue Analyse der Hühnerblutasche. Von W. HENNEBERG und

TH. FLEITMANN. L. A. 66, S. 112-117. 5. Beiträge zur Ernährungslehre. L. A. 69, S. 336-347.

6. Über einige Zersetzungsprodukte des Mellonkaliums (Inaugural-Dissertation). L. A. 73, S. 78-102.

7. Fütterungsversuche. v. Lengerke's Annalen d. Landwirtschaft 16.

8. Landwirtschaftliche Studien in England. Dr. W. Hamm's Agronomische Zeitung, Februar bis November 1851.

#### II. Braunschweig und Celle.

- 9. Versuche über die Vegetation der Gerste in künstlicher Ackererde.
- 10. Versuche im freien Felde über die Wirksamkeit einiger künstlicher Düngemittel. Mitteilungen d. Ver. f. Land- u. Forstw. in Braun-11. Über den Viehstand und die Viehzucht im Herzogtum Braunschweig. Ibid.

12. Über die Fütterung des Rindviehs in England bei der Aufzucht

und Mast. J. f. L. 1853, S. 60—85.

13. Über die Zeitverhältnisse beim Pflügen von Ackerstücken verschiedener Gestalt. Von R. Dedekind und W. Henneberg. J. f. L. 1858, 8. 198-217.

Untersuchungen zweier Guanoproben J. f. L. 1853, S. 325—326.
 Untersuchungen von Mergel etc. J. f. L. 1853, S. 358—379.

16. Einfluss verschiedener Arten von Milchsatten auf die Buttergewinnung. Einfluss des Futters auf den Butterreichtum der Milch. Von Amtmann von Hinuber. Referat von W. Henneberg. J. f. L. 1853 und 1854.

17. Einige Beobachtungen über die Mass- und Gewichtsverhältnisse der verschiedenen Körperteile bei Rindvieh, Schweinen und Schafen. Die Bestimmung des Lebend- und Schlachtgewichtes bei Rindvieh und Schweinen mittelst des Messbandes. J. f. L. 1854, S. 59-84.

18. Berechnung des Lebendgewichtes etc. Von Domänenpächter

Spangenberg. J. f. L. 1854, S. 475-479.

19. Untersuchungen verschiedener Düngemittel etc. Von K. KRAUT. J. f. L. 1855, S. 186—190, 437—441.

20. Über Knochenmehl, insbesondere den Einfluss des Feinheitsgrades

auf dessen Wirksamkeit. J. f. L. 1856, S. 33-42.

21. Über die Bestimmungsmethoden des Kalkes. Von K. KRAUT.

J. f. L. 1856, S. 112-120.

22. Untersuchungen von Düngemitteln. Von K. KRAUT u. W. HENNEBERG. J. f. L. 1856, S. 150—162.

- 23. Guano. Von K. Kraut. J. f. L. 1856, S. 174. 24. Fütterungsversuche mit Schafen. Von W. S Von W. SPANGENBERG und W. Henneberg. J. f. L. 1856, S. 290-317.
- 25. Untersuchungen von Düngemitteln. Von K. KRAUT. J. f. L. 1856, S. 335-337.
- 26. Blankhall-Slight's Apparat zum Dämpfen der Knochen. M. RUHLMANN und W. HENNEBERG. J. f. L. 1856, S. 337-341.
  - 27. Versuche über Vegetation der Sommergerste in künstlicher Acker-J. f. L. 1856, S. 77—100; 1857, S. 397—406.
- 28. Untersuchungen von Düngemitteln. Von K. KRAUT. J. f. L. 1857,
- S. 34-35. 29. Raseneisenstein als Düngemittel. Von F. Stohmann. J. f. L. 1857,
- S. 99—100.
- 30. Bachwasser aus Moordorf (Gesundheitsschädlichkeit). Von K.KRAUT. J. f. L. 1857, S. 190-195 und L. A. 103, S. 190-195.
- 31. Über Guano und seine Ersatzmittel. Von F. Stohmann. J. f. L. 1857,
- 32. Über biolithische Mergel. Von K. KRAUT und K. ERDMANN. J. f. L. 1857, S. 389-397 und S. 486.
- 33. Analyse von Düngemitteln. Von F. Stohmann. J. f. L. 1857, S. 494. 34. Die agrikulturchemischen Streitfragen der Gegenwart in ihren wesentlichen Momenten. J. f. L. 1858, S. 227-255.
  - 35. Über Wiesenmergel. Von K. KRAUT. J. f. L. 1859, S. 23-24.
  - 36. Über Diluvialmergel etc. Von K. KRAUT. J. f. L. 1859, S. 138-142.

### III. Weende, Göttingen.

37. Über das Verhalten der Ackerkrume gegen Ammoniak und Ammoniaksalze. Von W. Henneberg und F. Stohmann. L. A. 107, S. 152-174 (J. f. L. 1859, S. 25-48).

38. Untersuchungen von Pulvererde und Wühlerde aus Ostfriesland.

Von F. STOHMANN. J. f. L. 1858. S. 271-281.

39. Spezifische Düngemittel und Düngerverfälschungen. Von F. Stohmann. J. f. L. 1858, S. 328-330.

40. Versuche über Erhaltungs- und Mastfutter von Negretti-Hammeln. J. f. L. 1858, S. 362-401.

41. Das Erhaltungsfutter volljährigen Rindvichs. Vers.-Stat. 1859,

42. Düngungs- und Drillkultur-Versuche bei Winterroggen und Winterweizen. Von Grieffenhagen und Henneberg. J. f. L. 1859, S. 143-173.

43. Düngungsversuche mit Runkelrüben. Von GRIEFFENHAGEN und Henneberg. J. f. L. 1859, S. 174-177.

44. Analyse von Bodenarten einiger Weender Versuchsfelder. Von F. Stohmann. J. f. L. 1859, S. 177-179.

45. Versuche über den Anbau verschiedener Getreidearten etc. Von Wolff und Henneberg. J. f. L. 1859, S. 180-205.

46. Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Kartoffeln. Von F. STOHMANN. J. f. L. 1859, S. 206-208.

47. Über den Heuwert der Futterstoffe mit besonderer Rücksicht auf die Ernährung der Wiederkäuer. J. f. L. 1859, S. 299-314.

48. Über das Erhaltungsfutter volljährigen Rindvichs. Von W. HENNE-

BEEG und F. STOHMANN. J. f. L. 1859, S. 814-384 und 485-550.

- 49. Beobachtungen über die Anzahl der auf 1 Morgen zur Entwickelung gelangenden Pflanzen. Von Nachtigall. Z. f. L. 1859, S. 478-484.
- 50. Versuche über Erhaltungs- und Mastfutter von Negretti-Hammeln 1859. J. f. L. 1860, S. 1-48.

51. Kultur- und Düngungs-Versuche bei Roggen und Runkelrüben.

J. f. L. 1860, S. 275-302.

52. Fütterungsversuche mit Ochsen, betreffend das Verhalten der Runkelrübenmelasse als Futtermittel und die Verdaulichkeit der Holzfaser. Von F. Stohmann. J. f. L. 1860, S. 385—450.

53. Nachschrift zu 52 und vorläufige Mitteilung zu Ochsenmastversuchen.

J. f. L. 1860, S. 451-457.

- 54. Fütterungsversuche zur Ermittelung der Mastfähigkeit verschiedener Schweinerassen. J. f. L. 1861, S. 33-62.
- 55. Über den Einfluss der Bodenbeschaffenheit auf den Nahrungswert und die Zusammensetzung einiger Futterstoffe und über den Futterbedarf verschiedener Schafrassen. (Mit Anhang von F. RAUTENBERG, die Untersuchung der Futterstoffe und Bodenarten betreffend). J. f. L. 1861, 8. 63-112.
  - 56. Verschiedene Düngemittel. J. f. L. 1861, S. 116-119.
  - 57. Kunstdüngerfabrik zu Linden. J. f. L. 1861, S. 214-228.
- 58. Anbau- und Düngungsversuche bei Weizen und Runkelrüben. J. f. L. 1861, S. 377-406.
  - 59. Untersuchungen verschiedener Heusorten. Von F. STOHMANN.

J. f. L. 1861, S. 591-594.

60. Über einige Bedingungen der Vegetation. Von F. Stohmann. J. f. L. 1862, S. 1—48. (Auch L. A. 121 und Vers.-Stat. 4.)

61. Über die Bestimmung von Hippursäure, Harnstoff und Kochsalz im Harn der Pflanzenfresser und über die Zusammensetzung desselben bei verschiedenem Futter. Von W. Henneberg, F. Stohmann und F. Rautenberg. L. A. 124, S. 181—203.

62. Über die Absorptionsfähigkeit verschiedener Bodenarten und das geognostische Vorkommen derselben. Von F. RAUTENBERG. J. f. L. 1862,

- 8. 49-66. 63. Neue Mastungsversuche mit Schafen und Zusammenstellung der bisherigen Resultate. J. f. L. 1862, S. 221-276.
- 64. Über einige neuere Fütterungsversuche und über den aufzustellenden Respirations-Apparat. J. f. L. 1862, S. 310-331.
- 65. Über die Abhängigkeit der Absorptionsfähigkeit der Ackererde
- von den einzelnen Bodenbestandteilen derselben. J. f. L. 1862, S. 405-454.
  66. Landwirtschaftliches aus England 1862. J. f. L. 1863, S. 1-23.
  67. Analyse von Düngemitteln. Von F. RAUTENBERG. J. f. L. 1863, 8. 97-99.

68. Über die Erschöpfung des Bodens an Mineralsubstanzen durch den landwirtschaftlichen Betrieb und deren Ersatz durch käufliche Düngemittel. Von F. RAUTENBERG. J. f. L. 1863, S. 207-227.

69. Zur Bestimmung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser.

Von G. KUHN. J. f. L. 1863, S. 228-237.

70. Futterwert gedörrter Eicheln im Vergleich mit einigen anderen Futtermitteln. Von G. Kuhn. J. f. L. 1863, S. 238—242.
71. Düngungsversuche bei Weizkorn. J. f. L. 1863, S. 356—371.

72. Versuche über Drillkultur bei Winterweizen. J. f. L. 1863, S. 377-384.

73. Über das Beharrungsfutter volljähriger Merinoschafe. J. f. L. 1864,

74. Vegetationsversuche in wässrigen Lösungen. Von F. RAUTENBERG und G. Kühn. J. f. L. 1864, S. 107-140 (Auch Vers. - Stat. 1868, S. 355-359.)

75. Versuche über verschiedene Mittel gegen die Kartoffelkrankheit.

Von E. LINDEMANN. J. f. L. 1864, S. 140-144.

76. Rückblick auf die Geschichte und die Erfolge der landwirtschaft-

lichen Versuchs-Station Weende. J. f. L. 1864, S. 273-283.

77. Über die Ausnutzung der Futterstoffe durch das volljährige Rind und über die Fleischbildung im Körper desselben. Auszugsweise nach d. II. Hefte der "Beiträge." Von G. KUHN. J. f. L. 1864, S. 283-313 und

78. Über Beschädigung der Feldfrüchte durch Steinkohlenrauch. J. f. L. 1864, S. 396-406 (Gerichtliches Gutachten; ohne Nennung des Verfassers veröffentlicht).

79. Versuche über Harnstoff- und Ammoniak-Bestimmung im Harn, insbesondere der Pflanzenfresser. Von F. Rautenberg. L. A. 133, S. 55-64.

80. Die Salzmünder Fütterungsversuche, ein kritisches Referat.

J. f. L. 1865, S. 89-192.

81. Neue Versuche über die Ausnutzung der Rauhfutterstoffe durch das volljährige Rind. Von G. KUHN, L. ARONSTEIN und H. SCHULTZE. J. f. L. 1865, S. 283-364, 1866 S. 269-302, 1867 S. 1-36.

82. Geldwert verschiedener Futterstoffe. Von B. Schultz. J. f. L. 1865,

83. Fütterungsversuche mit Hammeln (Weende und Braunschweig). Von F. Stohmann. J. f. L. 1865, Beilage (63 Seiten).

84. Analyse einer Bodenart und eines Scheideschlammes. H. SCHULTZE. J. f. L. 1866, S. 179-198.

85. Mastungsversuche mit Negretti-Hammeln. J. f. L. 1866, S. 303-336.

86. Über einige wesentliche Unterschiede im tierischen Respirationsprozesse bei Tag und bei Nacht. Vers.-Stat. 1866, S. 443-450. 87. Neuere Arbeiten der Versuchs-Station Weende. J. f. L. 1867,

S. 215-222.

88. Über die Elementarzusammensetzung der tierischen Fette, insbesondere der Fette vom Schaf, Rind und Schwein. Von E. SCHULZE u. A. REINECKE. L. A. 142, S. 191—218 (Vers.-Stat. 1867, S. 97).

89. Zusammensetzung und Nährwert der Rüben. Von H. Schultze und

E. SCHULZE. Vers.-Stat. 1867, S. 434-465.

90. Zur Salpetersäure- und Stickstoff bestimmung in Pflanzenstoffen. Von E. SCHULZE. Z. f. a. Ch. 1867, S. 379.

91. Vegetationsversuche in mit Nährstoffen verschieden gesättigtem

Boden. Vers.-Stat. 1868, S. 91-94.

92. Bestimmung von Ammoniak und Salpetersäure in tierischen Flüssigkeiten und Pflanzensäften. Von E. Schulze. Vers.-Stat. 1868, S. 125-131.

- 93. Notiz über Cellulose. L. A. 146, S. 130-132.
- 94. Über das Ziel und die Methode der von der landwirtschaftl. Versuchsstation auszuführenden tierphysiologischen Untersuchungen. J. f. L. 1868, S. 1—27
- 95. Uber das Ziel und die Methode u. s. w. (2. Thl.) Vers.-Stat. 1868, S. 487—489.
- 96. Düugungsversuche bei Kartoffeln und Rüben. Von L. Bussz. J. f. L. 1868, S. 67—78.
- 97. Fútterungsversuche mit Negretti- und Negretti- Rambouillet-Hammeln. J. f. L. 1868, S. 457-495.
- 98. Über die Zusammensetzung der rohen Schafwolle. Von M. MERCER und E. Schulze. J. f. p. Ch. 1869, S. 193—198.

99. Untersuchungen über den Stoffwechsel des volljährigen Schafes bei Beharrungsfutter. Von W. Henneberg, E. Schulze, M. Märcker und L. Busse. Vers.-Stat. 1869, S. 461—467. (Vorläufige Mitteilung.)

100. Untersuchungen über die Respiration des Rindes und Schafes. In Verbindung mit L. Busse und B. Schultz ausgeführt. Von W. Henneberg, G. Kühn, M. Märcker, E. Schultz und H. Schultze. J. f. L. 1869, S. 176—212, 277—339, 409—461; 1870, S. 40—71, 167—201, 247—283, 363—393; 1871, S. 1—45, 119—196, 235—272, 424—435.

101. Über den Kohlensäuregehalt der Stallluft und den Luftwechsel in Stallungen. Von H. Schultze u. M. Märcker, J. f. L. 1869, S. 224-275.

102. Über die sensiblen Stickstoff-Einnahmen und Ausgaben des volljährigen Schafs nach Untersuchungen von E. Schulze u. M. Märcker. Vorläufige Mitteilung. Von W. Henneberg. V.-St. 1869, S. 201—204. Z. f. M. 1869, S. 225—228.

103. Über das Vorkommen von Cholesterin im Wollfett. Von E. Schulze. Zeitschrift f. Chemie 1870, S. 458.

104. Untersuchungen über die Respiration des volljährigen Schafes bei Erhaltungsfutter. Von W. Henneberg, E. Schulze, M. Märcker u. L.

Busse. Z. f. M. 1870, S. 356-359, 369-372.

105. Über Rosolsäure als Indikator bei der Pettenkoffer'schen Kohlensäurebestimmung. Von E. Schulze u. M. Märcker. Z. f. a. Ch. 1870, S. 334-335.

106. Untersuchungen über die sensiblen Einnahmen und Ausgaben des volljährigen Schafs und die Ausnutzung einiger Futterstoffe durch dasselbe. Unter Mitwirkung von L. Busse u. B. Schulz, ausgeführt von E. Schulze u. M. Märcker, J. f. L. 1870, S. 1—39, 202—222, 284—326; 1871, S. 46—76; 1875, S. 141—174.

107. Düngungsversuche bei Weizen. Von B. SCHULTZ. J. f. L. 1870, S. 223-227.

108. Versuche über die Porosität einiger Baumaterialien, sowie über den künstlichen und natürlichen Luftwechsel im Stallgebäude. Von M. Märcker. J. f. L. 1870, S. 340-343 u. 402-464.

109. Weender Düngungsversuche mit alljährlich wiederholter Düngung 1865-68. Von B. SCHULTZ. J. f. L. 1870, S. 228-237.

110. Über eine Fehlerquelle beim Gebrauch des Respirationsapparats. Ber. d. d. chem. Ges. 1870, S. 408—412.

111. Über Zusammensetzung und Nährwert des Weidegrases. Von H. Schultze, E. Schulze u. M. Märcker. Ann. d. Landw. i. Pres. 1871, S. 130 ff.

112. Über den nachteiligen Einfluss einer Anreizung der Tiere zu übermässigem Wassergenuss. V.-St. 1871, S. 427—428.

113. Über Stickstoffbestimmung im Harn der Wiederkäuer, Von E. SCHULZE u. M. MARCKER. Z. f. B. 1871, S. 49-62.

114. Ammoniakbestimmungs-Methode mit gebrannter Magnesia. Von M. MARCKER. Z. f. a. Ch. 1871, S. 277-280.

115. Über den Futterwert der nach verschiedenen Fabrikationsmethoden gewonnenen Zuckerrübenrückstände u. s. w. Von M. MÄRCKER. J. f. L. 1871, S. 290—312.

116. Studien über den Brennereiprozess. Von E. Schulze u. M. Mircker. J. f. L. 1872, S. 52-75, 196-220, 293-315.
117. Günstige Wirkung von Kalisalz auf Klee. J. f. L. 1872,

S. 76—78.

118. Trocken- od. Grünfütterung im Sommer? J. f. L. 1872, S. 91—102.

119. Der Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft. J. f. L. 1872

S. 341-342. (V.-St. 1873, S. 70-71).

120. Über die Veränderungen, welche die nach dem Diffusionsverfahren gewonnenen Zuckerrübenrückstände beim Autbewahren in Mieten erfahren, und über den Nährwert derselben. Von K. MÜLLER u. M. FLEISCHER. J. f. L. 1873, S. 89—108.

121. Anbau- und Düngungs-Versuche mit Zuckerrüben. Von A.

MEYER. J. f. L. 1873, S. 207-219.

122. Methoden zur Bestimmung der löslichen Phosphors. in Superphosphaten. Von M. Fleischer u. K. Müller. J. f. L. 1874, S. 96-112.

123. Statistische Beiträge zur Beurteilung des Verbrauchs künstlicher Düngemittel in Deutschland sonst und jetzt. J. f. L. 1874, S. 225-253.

124. Respirationsversuche mit Schafen. Von M. Fleischer und K.

MULLER. J. f. L. 1874, S. 273-278.

125. Mastungsversuche mit Hammeln verschiedener Rasse. Von E.

KERN u. F. MEINECKE. J. f. L. 1877, S. 402-458.

- 126. Studien über die Faulbrut der Bienen. Von M. Fleischer, W. HENNEBERG, E. KERN, F. MEINECKE u. K. MÜLLER. J. f. L. 1877, S. 377 bis 401 u. 461-539.
- 127. Die Entwickelung des landw. Versuchswesens. Festrede bei d. Möckernfeier 1877. J. f. L. 1878, S. 3-16.
- 128. Über den Verlauf und die Zusammensetzung der Körpergewichtszunahme bei der Mastung ausgewachsener Hammel. Von E. KERN u. H. Wattenberg. J. f. L. 1878, S. 549-630.

129. Zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphos-. Von H. Wattenberg. J. f. B. 1879, S. 27—52.

- 130. Notiz zur Geschichte der Phosphatdungung. J. f. L. 1880, S. 149—151.
- 131. Eine vereinfachte Methode der Weender Rohfaser-Bestimmung. Von H. WATTENBERG. J. f. L. 1880, S. 273-278.

132. Torf als Einstreumaterial für Ställe. Von H. WATTENBERG.

J. f. L. 1880, S. 279-281.

- Uber den Verlauf und die Zusammensetzung der Körpergewichtszunahme bei der Aufzucht und Mastung von Hammel-Lämmern. Von E. KERN und H. WATTENBERG. J. f. L. 1880, S. 289-398.
- 134. Über Fleisch- und Fettproduktion in verschiedenem Alter und bei verschiedener Ernährung nach Versuchen an Schafen. Z. f. B. 1881, S. **275—350**.
- 135. Düngungsversuche mit Phosphaten bei Zuckerrüben. J. f. L. 1881, S. 117—125.
- 136. Zur Geschichte der landwirtschaftlichen Versuchsstation Weende-Göttingen. J. f. L. 1882, S. 547-572.

137. Wertschätzung der Futterstoffe. J. f. L. 1883, S. 45-114.

138. Vergleichende Versuche über natürliche und künstliche Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile. Von Th. PFRIFFER. J. f. L. 1883, S. 221—254.

139. Untersuchungen über den Stoffwechsel des volljährigen Schafes. Von E. KERN u. H. WATTENBERG. J. f. L. 1888, S. 348-406.

140. Die Marktpreise der sog. Kraftfuttermittel. J. f. L. 1884, S. 515-522.

Über die titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs. Von

TH. PFRIFFER. Z. f. B. 1884, S. 540—565.

142. Versuche über Zuckerfütterung an Masthammel. Landw. Ztg. 1885, Nr. 81.

143. Beiträge zur Frage über die Bestimmung der Stoffwechselprodukte im tierischen Kote. Von Th. PFRIFFER. J. f. L. 1885, S. 149-193.

144. Über die Bedeutung der Cellulose-Gärung für die Ernährung der Tiere. Von W. Henneberg und F. Stohmann. Z. f. B. 1885, S. 613-624.

145. Vergleichende Versuche über die Verdaulichkeit frischer und getrockneter Schnitzel. Von Th. Pfelffer und F. Lehmann. J. f. L. 1885, Š. 337—357.

146. Notiz zur KJEHLDATL'schen Stickstoff-Bestimmungs-Methode.

Von Th. Pfeiffer und F. Lehmann. Z. f. a. Ch. 1885, S. 388-393. 147. Zur Frage der Fettleibigkeit. Verhandlg. d. IV. Kongresses f. innere Med. 1885, S. 32-46.

148. Über die Verdaulichkeit verschiedener Futtermittel. Von Th. Preiffer und F. Lehmann. J. f. L. 1886, S. 83-121.

149. Mastversuche mit Zucker. Von TH. PFRIFFER und F. LEHMANN. J. f. L. 1886, S. 122-146.

150. Über die Vertretungswerte von Fett- und Kohlenhydraten. Von TH. PFEIFFER und F. LEHMANN. J. f. L. 1886, S. 379-415.

151. Zur Frage über die Bestimmung der Stoffwechselprodukte im tierischen Kote. Von Th. Pfelffer. Z. f. phs. Ch. 1886, S. 170-174.

152. Die Bestimmung des Stickstoffs der Stoffwechselprodukte. Von TH. PFRIFFRR. Z. f. phs. Ch. 1886, S. 561-576.

153. Die Verdaulichkeit getrockneter Rübenschnitzel, sowie die Bestimmung der Verdauungscoëfficienten stickstoffhaltiger Futterbestandteile im allgemeinen. Von Th. Pyriffer, J. f. L. 1886, S. 425-453.

154. Welche Mittel haben wir, das Verhältnis zwischen Fett und Fleisch bei unseren Masttieren zu beeinflussen? Jahrb. d. d. Landw. Ges. 1886, S. 254—264.

155. Über die Anwendung des Zuckers als Mastfutter bei Schweinen.

Von F. LEHMANN. J. f. L. 1887, S. 113-171.

156. Neue Versuche zum Vergleich der natürlichen und künstlichen Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile. Von Th. PFRIFFER. Z. f. phs. Ch. 1887, S. 1-24.

157. Über die titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs. Von Th. Z. f. B. 1887, S. 336—350. PFEIFFER.

158. Bericht über die Handelsfuttermittel der Frankfurter Ausstellung.

Jahrb. d. d. Landw. Ges. 1887, S. 381—386. 159. Über Thomasschlacke. Von J. H. Vogel. Rep. d. anal. Ch. 1887, S. 469-477.

160. Zur Frage über den Einfluss des Wasserkonsums auf den Nährstoffverbrauch der Tiere. J. f. L. 1888, S. 1-12.

161. Die Konservierung des Stallmistes. Von J. H. Vogel. J. f. L. 1888, S. 247—278.

162. Die neuere Entwickelung der Produktion und der Besteuerung des Rübenzuckers im Deutschen Reiche. J. f. L. 1888, S. 363-437.

163. Die zum Aufsaugen menschlichen Harns benutzte Torfstreu und ihr Wert für die Landwirtschaft. Von J. H. Vogel. J. f. L. 1888, S.

 Versuche über die Bedeutung der Cellulose als Nährstoff. Von F. LEHMANN und J. H. VOGEL. J. f. L. S. 251-326.

165. Uber die Verdaulichkeit verschiedener Futtermittel. Von

F. LEHMANN und J. H. VOGEL. J. f. L. 1890, S 165-214.

166. Über den Einfluss eines einseitig gesteigerten Zusatzes von Eiweissstoffen zum Beharrungsfutter auf den Gesamtstoffwechsel des ausgewachsenen Tieres. Nach Versuchen von E. Kern u. H. Wattenberg bearbeitet. Von W. Henneberg und Th. Pfeiffer. J. f. L. 1890, S. 215-278.

167. Über den Einfluss der Beschaffenheit des Wollbestandes auf den Gesamtstoffwechsel des Schafes. Nach Versuchen von E. KERN, H. WATTENBERG und TH. PFRIFFRR, bearbeitet von TH. PFRIFFRR. J. f. L. 1891, S. 1—16.

168. Ausscheidung der Stoffwechselprodukte.169. Neue Versuche über die Bedeutung der Cellulose als Nährstoff. 170. Einfluss der stickstofffreien Extraktstoffe auf den Fleisch- und Fettansatz.

171. Einfluss der Temperatur auf die Kohlensäureausscheidung. 172. Eiweissansatz bei der Mast.

In selbständiger Buchform sind folgende zusammenfassende Werke erschienen:

I. Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wieder-Praktisch-landwirtschaftliche und chemisch - physiologische Untersuchungen. Für Landwirte und Physiologen. Von W. HENNEBERG und F. STOHMANN.

a) Erstes Heft (315 Seiten). Das Erhaltungsfutter volljährigen Rindviehes und über Fütterung mit Rübenmelasse (Braunschweig 1860).

b) Zweites Heft (456 Seiten). Über die Ausnutzung der Futterstoffe durch das volljährige Rind und über Fleischbildung im Körper desselben (Braunschweig 1864).

II. Neue Beiträge u. s. w. Herausgegeben von W. Henneberg. Untersuchungen über die Respiration des Rindes und Schafes nebst einer methodologischen Einleitung (535 Seiten. Göttingen 1870/71). -

Endlich sind hier die "Landwirtschaftlichen Jahresberichte" des Journals für Landwirtschaft für die Jahre 1853-1860 zu erwähnen, welche grösstenteils von der Hand Henneberg's herrühren.

TH. PERIFFER.

### Übt anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Knochen aus?

Von

### H. WEISKE.

Die bereits früher von mir mitgeteilten Versuche über den Einfluss, welchen die Aufnahme von Mineralsäure auf die Verdauungsvorgänge sowie auf den Stickstoff- und Mineralstoff- umsatz im Körper der Pflanzenfresser ausübt<sup>1</sup>), hatten u. a. als Resultat ergeben, dass durch lang anhaltende Beigabe von verdünnter Schwefelsäure zu einem aus Heu und Körnern bestehenden Futter nicht nur der Mineralstoffgehalt der Knochen des Schafes eine deutlich wahrnehmbare Verminderung erfährt, sondern dass auch das Fleisch eines solchen Tieres bezüglich seines Kalkgehaltes hierdurch in sehr bemerkbarer Weise beeinflusst wird und von diesem Mineralbestandteil wesentlich weniger enthält, als bei normaler Ernährung ohne Säurebeigabe.

In ähnlicher Weise, wie Mineralsäure, wirkt nach Versuchen von B. C. Heitzmann sowie von V. Hofmeister und Siedam-Grotzky auch die Milchsäure, welche bei anhaltender Aufnahme mit dem Futter gleichfalls den Knochen Mineralstoffe entzieht, sodass der Mineralstoffgehalt und das spezifische Gewicht der Knochen solcher Thiere, welche Milchsäure neben ihrem Futter erhalten hatten, geringer waren, als bei normaler Ernährungsweise ohne Beigabe von Milchsäure.

Weitere Versuche in dieser Richtung sollten nun ergeben, ob auch die sauren Mineralsalze, insbesondere das saure phosphorsaure Natrium von der Formel Na H<sub>2</sub> PO<sub>4</sub>, eine der Schwefel-

Vergl. Journ. für Landw. Bd. XXXIII, S. 21; sowie Bd. XXXIV,
 S. 417; daselbst findet sich auch eine ausführliche Besprechung der diesen
 Gegenstand berührenden Litteratur.

säure und Milchsäure ähnliche Wirkung auf die Knochen äussert und ihnen Mineralstoffe zu entziehen vermag.

Fütterungsversuche unter Beigabe von sauren phosphorsauren Alkalien sind bereits sowohl mit Pflanzenfressern, als auch mit Fleischfressern, ausgeführt worden. So verabreichte z. B. Jul. Bertram bei seinen Untersuchungen über die Ausscheidung der Phosphorsäure durch Pflanzenfresser 1) an einen Ziegenbock täglich neben 800 g lufttrockenem Wiesenheu 10.0 resp. 9.7 g saures phosphorsaures Kalium von der Formel K. HPO. Der Harn des Versuchstieres reagierte hierbei stets ausserordentlich stark alkalisch 3) und entwickelte auf Zusatz von Säure CO2; unterschied sich jedoch gegenüber demjenigen Harn, welcher bei Heufütterung ohne K, HPO.-Beigabe produziert wurde, dadurch, dass er statt eines Sedimentes von kohlensaurem Calcium reichlich Krystalle von Magnesium-Ammonium-Phosphat absetzte und verhältnismässig viel Phosphorsäure (bis 0.75 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro Tag) enthielt, während bei Heufütterung ohne Beigabe bekanntlich keine Phosphorsäure oder nur sehr geringe Mengen davon im Harn vorkommen. Ausserdem fand Jul. Bertram bei Feststellung der Aufnahme und Ausgabe des Versuchstieres ein Kalk-Defizit, welches 10-13 % von der Kalkaufnahme betrug, sodass es den Anschein hatte, als ob durch die Beigabe von saurem phosphorsauren Kalium von der angegebenen Zusammensetzung dem Körper Kalk entzogen worden wäre.

Ferner hat A. Auerbach über die Säurewirkung der Fleischnahrung bei Fleischfressern Versuche angestellt<sup>3</sup>) und prüfte hierbei, ob ausser der durch Oxydation des im Fleische enthaltenen Schwefels gebildeten Schwefelsäure auch die hauptsächlich aus sauren phosphorsauren Alkalien bestehenden Salze des Fleisches für die Säurewirkung mit in Betracht kommen. Zu diesem Zweck erhielt eine 31 kg schwere Hündin, welche sich bei einer bestimmten Fleisch- und Fettnahrung im Stickstoff-Gleichgewicht befand und hierbei im Harn durchschnittlich pro Tag 0.863 g NH<sub>3</sub> ausschied, an 5 Tagen in Summa 34 g saures phosphorsaures Kalium von der Formel KH<sub>2</sub> PO<sub>4</sub>. Infolgedessen stieg die Ausscheidung von NH<sub>3</sub> im Harn in Summa um 4.193 g, also um fast genau soviel, als zur Bildung eines Salzes

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Biologie, Bd. XIV, S. 335.

<sup>2)</sup> Bekanntlich reagiert auch das Salz K<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> alkalisch.

<sup>3)</sup> VIRCHOW'S Archiv, Bd. XCVIII, S. 512.

von der Formel K(NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub> erforderlich gewesen wäre. Hieraus geht zugleich hervor, dass die Aufnahme von KH, PO. beim Fleischfresser dieselben Folgen hervorruft, wie die Aufnahme von Mineralsäuren, durch welche bekanntlich im Körper dieser Tiere eine stärkere Ammoniakbildung veranlasst wird. sodass auf diese Weise die schädliche Wirkung der Mineralsäuren, sofern deren Menge nicht eine zu grosse ist, paralysiert zu werden vermag.1)

Da nun der Pflanzenfresser ein derartiges Regulationsverfahren der Ammoniakbildung bei Aufnahme von Säuren nicht oder doch nur in sehr geringem Masse besitzt und dem Organismus desselben daher bei Säureaufnahme - soweit nicht eine Kompensation der Säurewirkung durch die in der pflanzlichen Nahrung enthaltenen alkalischen Aschebestandteile erfolgt - Basen entzogen werden können, so lag die Annahme nahe, dass auch die sauren Mineralsalze in ähnlicher Weise zu wirken vermögen und demgemäss schliesslich ebenso, wie die Schwefelsäure und Milchsäure, den Knochen Mineralbestandteile entziehen können.

Zur Prüfung des Verhaltens von saurem phosphorsauren Alkali im Organismus der Pflanzenfresser nach dieser Richtung hin wurden daher die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.

Vier ca. 5 Monate alte Kaninchen, welche von einem und demselben Wurfe stammten, und von denen bei Beginn des Versuches No. I: 1970 g, No. II: 1930 g, No. III: 1990 g und No. IV: 1920 g wogen, und ebenso vier ca. 3 Monate alte Kaninchen eines und desselben Wurfes, von denen No. V: 1440 g, No. VI: 1280 g, No. VII: 1550 g und No. VIII: 1210 g wogen, dienten als Versuchstiere. Von diesen bildeten No. I und II. sowie V und VI, je eine Abteilung A und C und wurden mit Wiesenheu ad libitum, sowie mit 25 g Hafer pro Stück und Tag

<sup>1)</sup> Die frühere Annahme, dass bei Aufnahme von Säure oder von sauren Salzen behufs Bindung der Säure ausser der stärkeren Ammoniak-Ausscheidung zugleich auch eine gesteigerte Kreatinin-Bildung stattfindet, muss als nicht zutreffend aufgegeben werden, nachdem E. Salkowski aufs Neue gezeigt hat, dass chemisch reines Kreatinin, den bisherigen Angaben entgegen, keine alkalische Reaktion besitzt und daher auch nicht imstande ist, Säuren unter Aufhebung oder selbst unter Verminderung ihrer sauren Reaktion zu binden. (HOPPE-SEYLER, Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. XII, S. 211.)

und mit Rüben und Kartoffeln gefüttert. Desgleichen bildeten die Tiere No. III und IV, sowie No. VII und VIII ebenfalls je eine Abteilung B und D, und erhielten genau dasselbe Futter, jedoch mit dem Unterschied, dass diesen beiden Abteilungen saures phosphorsaures Natrium von der Formel Na H<sub>2</sub> PO<sub>4</sub> gleichzeitig verabreicht wurde. Letzteres Salz erhielten diese Kaninchen auf die in Scheiben zerschnittenen Rüben resp. Kartoffeln verrieben und nahmen es auf diese Weise stets vollständig auf.

Der Versuch begann Anfang Februar 1886 und wurde Mitte Januar 1887, also nach Verlauf von nahezu einem Jahre, beendet. Während dieser Zeit befand sich jede Abteilung getrennt in einem kleinen Ställchen mit Drahtnetzboden und Vorrichtung zum Sammeln des Harns. Jeden Montag früh vor dem Füttern wurde jede Abteilung gewogen, wobei sich die in nachfolgender Tabelle verzeichneten Gewichte ergaben:

Datum		Ohne Beigabe von Mi Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		igabe von 2PO4
2 W V W III	Abt. A (No. I u. II)	Abt. C (No. V u. VI)	Abt. B (No. III u. IV)	Abt. D (No. VII u. VIII)
1886	g	g	g	g
6. Februar	3900	2720	3910	2760
15. "	3950	2980	3870	3030
22. "	4100	3230	4070	3300
1. März	4130	3460	<b>403</b> 0	3570
8. "	4010	3710	4070	3660
<b>15</b> . ",	4180	3720	<b>414</b> 0	3760
21. ",	4130	3870	4120	3900
29. "	4210	3950	4270	4020
5. April	4210	4300	<b>425</b> 0	4300
12. "	4370	4550	<b>434</b> 0	4550
19. "	4400	4610	<b>44</b> 00	4650
<b>26</b> . ,	4370	<b>4</b> 610	4380	4650
3. Mai	4250	4700	4400	4820
10. "	4430	5020	<b>4</b> 610	5150
17. "	<b>44</b> 60	5230	4700	5235
24. "	<b>4</b> 500	• 5400	4600	5510
31. "	4500	5300	<del>44</del> 70	5350
7. Juni	<b>46</b> 60	5420	4650	5600
14. "	4540	5540	<b>4</b> 600	5650
21. "	4610	5690	4600	5700
<b>28</b> . "	4780	5690	4600	5700
5. Juli	4830	5950	4680	5870
<b>12</b> . "	5050	5910	4710	5800
19. "	5120	6120	5040	6010
<b>26</b> . "	5080	6120	5030	6100

Datum		Ohne Beigabe von Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		Mit Beigabe von Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
- W V W 182	Abt. A (No. I u. II)	Abt. C (No. V u. VI)	Abt. B (No. III u. IV)	Abt. D (No. VII u. VIII)	
1886	g	8	g	g	
2. August	5050	6220	4500	6210	
9. "	5100	6030	4700	6220	
16. "	5100	6040	4800	6520	
23. "	5030	6020	4840	6300	
29. "	5080	6120	5000	6300	
5. September	5050	6100	5000	6800	
13. "	5150	6390	4150	6510	
20. "	5200	6400	4700	6550	
27. "	5200	6400	4950	6700	
4. Oktober	5260	6320	5020	6500	
11. ,	5340	6230	5310	6420	
18. "	5370	6510	5340	6460	
25. "	5350	6390	5200	6900	
1. November	5480	6640	5260	7050	
8. "	5500	6620	5440	6570	
15. "n	5580	6700	5600	7000	
22. "	5730	6700	5680	6900	
29. "	5490	6710	5400	6900	
6. Dezember	5510	6540	5650	6980	
13. "	5600	6650	5760	6830	
20. "	5500	6600	5830	6720	
1887			1		
3. Januar	5420	6720	5570	7020	
10	5400	6790	5590	7350	
10. ,	0400	0150	9990	1990	

Von obigen 8 Kaninchen waren No. III u. VII weiblichen, die übrigen sechs männlichen Geschlechts. Kaninchen No. III hatte im Laufe der ganzen Versuchszeit viermal, Kaninchen No. VII dagegen zweimal Junge geworfen, und zwar ersteres Tier am 20. Mai: 8 Stück, am 1. August: 9 Stück, am 10. September: 10 Stück und am 23. Oktober: 6 Stück; letzteres Tier dagegen am 22. August: 8 Stück und am 7. November: 7 Stück. Diese jungen Tiere wurden regelmässig 8 Tage nach der Geburt von der Mutter entfernt. Der Umstand selbst, dass diese beiden Kaninchen der Abteilungen B und D ab u. zu tragend wurden, verursachte während dieser Zeit und unmittelbar nach der Geburt jedesmal gewisse Unregelmässigkeiten des Lebendgewichtes. Im übrigen aber zeigen die Zahlen obiger Tabelle, dass die entsprechenden Abteilungen A und B sowie C. u. D. ungefähr gleichmässig an Lebendgewicht zugenommen haben, und dass insbesondere die Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium zum Futter keinen störenden Einfluss auf die Entwickelung der Tiere ausgeübt hat.

Die Abteilungen B und D hatten von dem sauren phosphorsauren Natrium in der Zeit vom 6. Februar bis zum 15. April in Summa 300 g, d. i. pro Tag und Stück reichlich 1 g, vom 16. April bis zum 8. Juli: 720 g, d. i. pro Tag und Stück reichlich 2 g, und vom 9. Juli bis zum Ende des Versuches 1160 g, d. i. pro Tag und Stück 1.6 g aufgenommen. In Summa betrug mithin der Konsum an saurem phosphorsauren Natrium während der 340 tägigen Versuchszeit für diese 4 Kaninchen 2180 g, d. i. durchschnittlich pro Tag und Stück 1.6 g oder pro Tag und 1 kg Lebendgewicht ca. 0.66 g.

Der Harn aller vier Abteilungen war stets alkalisch. Kurz vor Beendigung des Versuches wurde sowohl bei Abteilung C, als auch bei Abteilung D, der innerhalb 65 Stunden entleerte Harn gesammelt, und zwar der Art, dass man die Harngefässe von Zeit zu Zeit durch neue orsetzte, den bereits gesammelten Harn einstweilen, um Zersetzung desselben zu verhüten, bei einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur aufbewahrte und schliesslich die einzelnen zusammengehörigen Portionen einer jeden Abteilung vereinigte.

Die innerhalb 65 Stunden von Abteilung C (ohne Phosphat-Beigabe) entleerte Harnmenge betrug in Summa 583.8 g oder 566 ccm, besass ein spez. Gewicht von 1.032, war von stark alkalischer Reaktion, dunkelbrauner Farbe und von trüber Beschaffenheit; auf Zusatz van Säure trat lebhafte CO<sub>2</sub>-Entwickelung ein, und der Harn wurde klar. Die entsprechende Harnmenge von Abteilung D (mit Phosphat-Beigabe) betrug in Summa 845.7 g oder 824 ccm und hatte ein spez. Gewicht von 1.026; ihre Farbe war etwas heller, im übrigen zeigte aber dieser Harn dasselbe Verhalten, wie derjenige von Abteilung C.

In jedem Harn wurde eine bestimmte Menge Salzsäure zugesetzt, um das vorhandene Sediment zu lösen, hierauf ein grösseres Quantum abgemessen, eingedampft, unter den erforderlichen Versichtsmassregeln verascht. Von der Asche wurden Bestimmungen des Kali, Natron, Kalk, der Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure nach den üblichen Methoden ausgeführt<sup>1</sup>), wobei sich im Mittel zweier Analysen folgende Resultate ergaben.

<sup>1)</sup> Diese Untersuchung der Harnasche sowie die nachfolgenden Knochen-Analysen sind von Herrn Dr. G. Gottwald ausgeführt worden.

#### 100 ccm Harn enthielten bei Abteilung

C (ohne Phosphat-Beigabe):	D (mit Phos	phat-Beigabe)
----------------------------	-------------	---------------

Asche	1.807 %	1.808 %
Kalk	0.193 ,,	0.118 ,
Magnesia	0.119 ,,	0.047 "
Natron	0.254 ,,	0.140 "
Kali	0.665 ,,	0.482 ,,
Schwefelsäureanhydrit	0.075 ,,	0.061 "
Phosphorsäureanhydrit	0.028 ,,	0.049 "

Ein Vergleich dieser prozentischen Zahlen zeigt, dass der relative Gehalt an Mineralbestandteilen in dem Harn der Abteilung C, entsprechend seiner grösseren Konzentration und seinem höheren spez. Gewicht, bedeutend grösser, ist als bei Abteilung D, und dass nur bezüglich der Phosphorsäure infolge der Phosphat-Beigabe das umgekehrte Verhältnis obwaltet. Anders gestalten sich jedoch die Resultate, wenn wir nicht die relativen, sondern die absoluten Werte in Rücksicht ziehen, wie nachstehende Berechnung der durch den Harn innerhalb gleicher Zeiträume in Summa ausgeschiedenen Mineralbestandteile ergiebt.

In Summa waren in dem Harn enthalten bei Abteilung C (ohne Phosphat-Beigabe): D (mit Phosphat-Beigabe):

Asche (C u. CO <sub>2</sub> frei)	10.44 g	11.06 g
Kalk	1.12 ,)	0.96 ,,)
Magnesia	0.69	0.40 ,,
Natron	1.46	1.19 ,,
Kali	4.84 ,,,}	4.09 ,,}
Schwefelsäureanhydrit	0.43 ,,	0.52 ,
Phosphorsäureanhydrit	0.13 ,,,	0.42 ,,,
	7.67 g	7.58 g

Wir ersehen aus dieser Zusammenstellung, dass thatsächlich von der Gesamtasche bei Abteilung D etwas mehr im Harn ausgeschieden worden war, als bei Abteilung C, und dass die Summe der oben aufgeführten einzelnen Mineralbestandteile bei beiden Abteilungen ungefähr die gleiche ist. Hierbei macht sich jedoch insofern ein wesentlicher Unterschied bemerkbar, als bei Abteilung C gegenüber Abteilung D die Menge der Basen grösser ist, während in betreff der Säuren das umgekehrte Verhältnis stattfindet.

Hippursäure war sowohl im Harn der Abteilung C, als auch im Harn der Abteilung D nur in Spuren vorhanden. Ebenso war auch die Menge des im Harn enthaltenen Ammoniaks gering und zeigte bei beiden Abteilungen keinen wesentlichen Unterschied, vielmehr ergab sich in Übereinstimmung mit unseren früheren Versuchsresultaten, sowie mit denjenigen anderer Forscher, dass beim Pflanzenfresser (im Gegensatz zum Fleischfresser) durch Beigabe von Säure oder sauren Salzen zum Futter die Ammoniak-Ausscheidung im Harn nicht oder doch nur unbedeutend vermehrt wird.

Am 10. Januar wurden die beiden Kaninchen der Abteilung D, am 13. Januar diejenigen der Abteilung C, am 17. Januar diejenigen der Abteilung B und am 20. Januar diejenigen der Abteilung A getötet. Von jedem Tiere bestimmte man das Körpergewicht und Schlachtgewicht (Körpergewicht minus Fell und Verdauungsapparat), sowie die Menge der frischen, der trockenen und der fettfreien Knochen, wobei die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate gewonnen wurden:

	Ohne	Beigab	e v. Na	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Mit Beigabe v. Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>			
	Abteilung A		Abteilung C		Abteilung B		Abteilung D	
	No. I	No. II	No. V	No. VI	No. III	No. IV	No. VII	No. VIII
Körpergewicht Schlachtgewicht Knochen, frisch ,, trocken , trocken u. fettfrei	1490 159.76 116.10	1480 179.46 129.30 102.05	3400 1750 213.50 150.73 124.70	1730 207.85 146.88 123.17	121.10 100.62	1550 162.51 124.90 97.65		,
Fett in den Knochen	17.33	27.25	26.03	23.71	<b>20.4</b> 8	27.25	25.13	29.00

Weiter berechnen sich auf Grund obiger Ergebnisse folgende prozentische Werte, bei denen das Schlachtgewicht in Prozenten des Körpergewichtes, die Knochengewichte in Prozenten des Schlachtgewichtes und das Fettgewicht in Prozenten der trockenen, fetthaltigen Knochenmasse ausgedrückt sind.

	Ohne	Beigab	e v. Na	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Mit Beigabe v. Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>			
	Abteilung A		Abteilung C		Abteilung B		Abteilung D	
	No, I	No. II	No. V	No. VI	No. III	No. IV	No. VII	No. VIII
	º/o	º/o	%	º/o	º/o	%	%	0/0
Schlachtgewicht	55.18	54.82	51.50	51.30	57.54	58.93	50.00	53.30
Knochen, frisch	10.72	12.12	12.20	12.01	11.64	10.48	10.89	11.66
" trocken	7.79	8.74	8.61	8.49	8.28	8.06	7.58	8.34
", trocken u.	6.63	6.89	7.13	7.12	6.94	6.30	6.27	6.78
fettfrei								
Fett in den Knochen	14.93	21.08	17.27	16.14	16.91	21.82	17.34	18.78

in den vorstehenden Tabellen zusammengestellten Resultate zeigen, dass bei den 4 älteren Kaninchen der Abteilungen A und B, welche bei Beginn des Versuches 5 Monate alt waren, keine wesentlichen Unterschiede bezüglich des absoluten Körper- und Schlachtgewichtes bemerkbar sind, und dass bei den 4 jüngeren Kaninchen der Abteilungen C und D das absolute Körper- und Schlachtgewicht der mit saurem phosphorsauren Natrium gefütterten Tiere sogar etwas grösser ist, als dasjenige der anderen Abteilung ohne Phosphat-Beigabe.

Das Gesamtgewicht der trockenen und fettfreien Knochen beträgt bei den Abteilungen A und C: 200,82 g resp. 247,87 g, dagegen bei den Abteilungen B und D: 198,27 g resp. 145,17 g. Beidemal ist also das absolute Knochengewicht der mit Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium gefütterten Abteilungen etwas geringer, als dasjenige der ohne Phosphat-Beigabe ernährten Tiere; dasselbe ergiebt sich auch aus den prozentischen Zahlen bei den jüngeren Kaninchen (Abteilung D gegenüber C). könnte daher den Anschein gewinnen, als ob die lang anhaltende Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium die Ursache dieser Differenzen im Knochengewichte gewesen wäre und eine Verminderung desselben veranlasst hätte. Indes darf hierbei nicht unberücksichtigt bleiben, dass die Gewichte der trocknen und fettfreien Knochenmasse bei den einzelnen Kaninchen nicht unerheblich schwanken, und dass in jeder Abteilung diese Differenzen bei den einzelnen Tieren bald nach der einen, bald nach der anderen Richtung hin liegen, weshalb es wohl kaum zulässig erscheint, bestimmte Schlussfolgerungen an diese Resultate zu knüpfen.

Von der Gesamtmasse der pulverisierten, trockenen und fettfreien Knochen eines jeden Tieres wurden schliesslich Analysen ausgeführt und in üblicher Weise der Gehalt an Mineralstoffen, Kalk, Magnesia, Kohlensäure und Phosphorsäure be-Die hierbei im Mittel zweier Analysen erhaltenen Resultate, in Prozenten der trockenen und fettfreien Knochensubstanz berechnet, finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Ohne Phosphat-Beigabe				Mit Phosphat-Beigabe			
			Ahteilung C (jüngere Tiere)				Abteilung D (jüngere Tiere)	
	No. I	No. II	No. V	No. VI	No. III	No. IV	No.VII	No. VIII
Organ. Substanz Mineralstoffe Kalk Magnesia Kohlensäureanhydrit Phosphorsäureanhydrit	32.05 67.95 34.98 0.71. 4.19 25.78	33.41 66.59 34.30 0.77 3.83 25.88	65.52 33.48 0.59 3.99	66.27 33.78 0.67 40.0	32.73 67.27 34.60 0.69 4.00 25.86	33 50 66.50 34.09 0.80 3.99 25.83	65.96 33.70 0.58 4.02	33.92 66.08 33.93 0.68 3.93 25.06

Wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, macht sich irgendwelcher in's Gewicht fallende Unterschied in der Knochenzusammensetzung bei den mit und ohne Phosphat-Beigabe gefütterten Kaninchen nicht bemerkbar. Die vorhandenen meist geringen Differenzen bei den zusammengehörigen Tieren liegen bald nach der einen, bald nach der anderen Seite hin, sodass sie zu keinerlei Schlüssen berechtigen. Sofern daher infolge der lang anhaltenden Aufnahme von saurem phosphorsauren Natrium etwa eine Mineralstoffentziehung aus den Knochen stattgefunden hatte, wie dies nach Säurebeigabe konstatiert worden war, so konnte dieselbe in diesem Falle wohl nur sehr gering gewesen sein.

Hierbei ist indes nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Umständen auch das Resultat vielleicht ein anderes gewesen sein würde. Denn es bleibt zu berücksichtigen, dass der Harn der mit saurem phosphorsauren Natrium gefütterten Kaninchen stets noch deutlich alkalisch reagierte,¹) während bei den früher mitgeteilten Versuchen über den Einfluss von Säurebeigabe zum Futter der Harn der Versuchstiere neutrale oder meist saure Reaktion besass. Es wäre also wohl möglich, dass bei abgeänderter Fütterungsweise und Beigabe stärkerer Dosen von saurem phosphorsauren Natrium bis zur Produktion eines neutralen oder sauren Harns eine deutlich wahrnehmbare Mineralstoffentziehung aus den Knochen der Versuchstiere erfolgt sein würde.

¹) Allerdings reagierte auch bei Bertram's bereits früher erwähnten Versuchen der Harn des Versuchstieres während der Beigabe von saurem phosphorsauren Kalium stets stark alkalisch und trotzdem wurde Kalkentziehung vom Körper des Versuchstieres beobachtet.

Hierzu kommt noch, dass bei diesen Versuchen, wo es sich nur um kleine Tiere handelte, die Gesamtmasse der Knochen eines jeden Individuums analysiert worden war, während man bei den früheren Versuchen die Knochen gruppenweise zur Untersuchung verwendet und hierbei gefunden hatte, dass nur die Schulterblätter, Rippen, Beckenknochen und Wirbel infolge der Säurebeigabe einen geringeren Mineralstoffgehalt besassen, wogegen sich bei den Röhrenknochen kein derartiger Unterschied bemerkbar machte. Da also in solchen Fällen nicht alle Knochen gleichmässig in Mitleidenschaft gezogen werden, sondern ein Teil von ihnen oft keine wahrnehmbare Veränderung in der Zusammensetzung erfährt, so muss die Analyse der Gesamtmasse des Skelettes gegenüber der Untersuchung der einzelnen Knochengruppen den Nachteil haben, dass etwa vorhandene Unterschiede mehr verwischt werden und insbesondere bei geringen Differenzen nicht deutlich zum Ausdruck kommen können.

Mit Rücksicht hierauf sollen daher diese Versuche in der Weise wiederholt werden, dass an die Versuchstiere kein Heu mit alkalisch reagierender Asche, sondern nur Hafer mit möglichst viel saurem phosphorsauren Natrium zur Verfütterung gelangt, und dass ausserdem später bei der Untersuchung der Knochen die Schulterblätter, Rippen, Beckenknochen, Wirbel etc. eines jeden Tieres getrennt von den langen Röhrenknochen analysiert werden. Durch eine derartige Versuchsanordnung dürfte es dann wohl eher gelingen, festzustellen, ob die mit der Nahrung aufgenommenen sauren Mineralsalze in ähnlicher Weise, wie es für die Säuren erwiesen ist, den Knochen der Pflanzenfresser Mineralstoffe zu entziehen vermögen, oder ob dies nicht der Fall ist.

#### Analytische Belege.

Kaninchen No. I. a) 2.3588 g tr. Knochensubstanz = 0.0993 g CO<sub>2</sub> = 4.21  $^{0}$ /<sub>0</sub> CO<sub>2</sub>. — 0.7401 g tr. Knochensubstanz mit 0.0310 g CO<sub>2</sub> = 0.4789 g Asche mit 0.0077 g CO<sub>3</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0233 g CO<sub>2</sub> = 0.5022 g Asche = 67.86  $^{0}$ /<sub>0</sub> Asche; diese ergab: 0.6279 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.2584 g Ca O = 34.91  $^{0}$ /<sub>0</sub> Ca O; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0148 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0053 g Mg O = 0.72  $^{0}$ /<sub>0</sub> Mg O; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2835 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, hierzu 0.0148 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2983 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1908 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 25.78  $^{0}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>. — b) 2.3590 g tr. Knochensubstanz = 0.0984 g CO<sub>2</sub> = 4.17  $^{0}$ /<sub>0</sub> CO<sub>2</sub>. — 0.7465 g tr. Knochensubstanz mit 0.0313 g CO<sub>3</sub> = 0.4829 g Asche mit 0.0063 g CO<sub>2</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0250 g CO<sup>2</sup> = 0.5079 g

Asche = 68.04  $^{9}$ /<sub>0</sub> Asche; diese ergab: 0.6357 g CaSO<sub>4</sub> = 0.2616 g CaO = 35.04  $^{9}$ /<sub>0</sub> CaO; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0143 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0052 g MgO = 0.69  $^{9}$ /<sub>0</sub> MgO; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2865 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, hierzu 0.0143 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, in Summa: 0.3008 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.1924 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 25.77  $^{9}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. —

Kaninchen No. II. a) 2.2171 g tr. Knochensubstanz = 0.0851 g CO<sub>2</sub>

 $= 3.84^{\circ}/_{0}$  CO<sub>2</sub>. - 0.6898 g tr. Knochensubstanz mit 0.0264 g CO<sub>2</sub> = 0.4403 g Asche mit 0.0069 g CO<sub>2</sub>, daher zur Asche zu addieren 0.0195 g CO<sub>2</sub> = 0.4598 g Asche = 66.66 % Asche; diese ergab: 0.5754 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.2368 g Ca O = 34.33 % Ca O; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0143 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0052 g Mg O = 0.75 % Mg O; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2645 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, hierzu 0.0143 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2788 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1784 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 25.86 % P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> - 0.0730 g CO<sub>2</sub> = 3.81 % CO<sub>2</sub> = 0.0730 g CO<sub>2</sub> =

b) 1.9144 g tr. Knochensubstanz = 0.0730 g CO<sub>2</sub> = 3.81  $^{0}$ /<sub>0</sub> CO<sub>2</sub>. — 0.6933 g tr. Knochensubstanz mit 0.0268 g CO<sub>2</sub> = 0.4395 g Asche mit 0.0049 g CO<sub>2</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0217 g CO<sub>2</sub> = 0.4612 g Asche = 66.52  $^{0}$ /<sub>0</sub>; diese ergab: 0.5771 g CaSO<sub>4</sub> = 0.2375 g CaO = 34.26  $^{0}$ /<sub>0</sub> CaO; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0151 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0054 g MgO = 0.78  $^{0}$ /<sub>0</sub> MgO<sub>4</sub> CaO; former durch Fällen mit Ammoniak: 0.0151 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0054 g MgO = 0.78  $^{0}$ /<sub>0</sub> MgO<sub>4</sub> CaO; former durch Fällen mit Margneria in the control of the cont 0.78 % MgO; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2655 g Mg2P2O7, hierzu 0.0151 g  $Mg_2 P_2 O_7$ , in Summa: 0.2806 g  $Mg_2 P_2 O_7 = 0.1795$  g  $P_2 O_5$  $= 25.89 \, ^{0}/_{0} \, P_{2} \, O_{5}.$ 

Kaninchen No. III. a) 2.4491 g tr. Knochensubstanz = 0.0995 g CO<sub>2</sub>  $= 4.06 \text{ g CO}_2$ .  $- 0.7181 \text{ g tr. Knochensubstanz mit } 0.0287 \text{ g CO}_2 = 0.4639 \text{ g}$ Asche mit 0.0084 g CO<sub>2</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0203 g CO<sub>2</sub> = 0.4842 g Asche = 67.43  $^{\circ}/_{0}$  Asche; diese ergab: 0.6019 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.2477 g  $CaO = 34.49 \, {}^{0}/_{0} \, CaO$ ; ferner durch Fällen mit Ammoniak:  $0.0134 \, \mathrm{g \ Mg_{2}P_{2}O_{7}}$ = 0.0048 g MgO =  $0.67 \, ^{\circ}/_{0}$  MgO; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur:  $0.2774 \text{ g Mg}_2 P_2 O_7$ , hierzu  $0.0134 \text{ g Mg}_2 P_2 O_7$ , in Summa:  $0.2908 \text{ g Mg}_2 P_2 O_7$ 

=  $25.90^{\circ}/_{0}$ . —

b) 2.4800 g tr. Knochensubstanz = 0.0966 g CO<sub>2</sub> =  $3.94^{\circ}/_{0}$  CO<sub>3</sub>.

c) 2.4800 g tr. Knochensubstanz = 0.0966 g CO<sub>2</sub> = 0.4654 g Asche mit 0.0070.7251 g tr. Knochensubstanz mit 0.0290 g  $CO_2 = 0.4654$  g Asche mit 0.0077 g  $CO_2$ , daher zur Asche zu addieren: 0.0213 g  $CO_2 = 0.4867$  g Asche = 67.11 $^{\circ}/_{0}$ Asche; diese ergab:  $0.6114 \text{ g Ca SO}_4 = 0.2516 \text{ g Ca O} = 34.70 \% \text{ Ca O}_5$ ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0141 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0051 g MgO = 0.70 % MgO; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2786 g Mg2P2O7, hierzu 0.0141 g  $Mg_2P_2O_7$ , in Summa: 0.2927 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.1872$  g  $P_2O_5$  $= 25.82 \, {}^{0}/_{0}$ 

Kaninchen No. IV. a) 2.2915 g tr. Knochensubstanz = 0.0924 g CO<sub>2</sub>  $=4.03^{\circ}/_{0}$  CO<sub>2</sub>. -0.7114 g tr. Knochensubstanz mit 0.0284 g CO<sub>2</sub> =0.4510 g Asche mit 0.0061 g CO<sub>2</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0223 g CO<sub>2</sub> =  $0.4733 \text{ g Asche} = 66.53 \frac{0}{0} \text{ Asche}$ ; diese ergab:  $0.5875 \text{ g Ca SO}_4 = 0.2418 \text{ g}$  $Ca O = 33.99 \, {}^{0}/_{0} \, Ca O$ ; ferner durch Fällen mit Ammoniak:  $0.016 \, {}^{\circ}_{0} \, \mathrm{Mg}_{2} \, \mathrm{P}_{2} \, \mathrm{O}_{7}$ = 0.0058 g Mg O = 0.82 % Mg O; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2713 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, hierzu 0.0160 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2873 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1838 g P<sub>2</sub> O<sub>6</sub> = 25.84 % P<sub>2</sub> O<sub>6</sub>.

b) 2.0290 g tr. Knochensubstanz = 0.0800 g  $CO_2 = 3.94$   $^{0}/_{0}$   $CO_2$ . 0.7033 g tr. Knochensubstanz mit 0.0281 g  $CO_2 = 0.4455$  g Asche mit 0.0062 g  $CO_2$ , daher zur Asche zu addieren:  $0.0219 g CO_2 = 0.4674 g Asche = 66.46 <math>\frac{9}{0}$ Asche; diese ergab:  $0.5843 \text{ g Ca SO}_4 = 0.2405 \text{ g Ca O} = 34.19 \% \text{ Ca O}$ ; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0151 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0054$  g MgO = 0.77 % MgO; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2687 g  $Mg_2P_2O_7$ , hierzu  $0.0151 \text{ g Mg}_2 P_2 O_7$ , in Summa:  $0.2838 \text{ g Mg}_2 P_2 O_7 = 0.1816 \text{ g } P_2 O_5$ 

 $25.82^{0}/_{0}$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Kaninchen No. V. a) 1.9966 g tr. Knochensubstanz = 0.0803 g CO<sub>2</sub>  $=4.02^{\circ}/_{0}$  CO<sub>2</sub>. -0.7373 g tr. Knochensubstanz mit 0.0294 g CO<sub>2</sub> = 0.4637 g Asche mit 0.0097 g CO<sub>2</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0197 g CO<sub>2</sub> = 0.4834 g Asche =  $65.56^{\circ}/_{0}$  Asche; diese ergab: 0.6020 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.2478 g Ca O = 33.61  $^{\circ}/_{0}$  Ca O; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0120 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0043 g Mg O = 0.58  $^{\circ}/_{0}$  Mg O; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2812 g, hierzu 0.0120 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2932 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.1876 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 25.45  $^{\circ}/_{0}$  P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>.

 $P_2\,O_6=25.45\,^{\circ}/_0\,P_2\,O_5.$  — b) 2.1631 g tr. Knockensubstanz — 0.0854 g CO<sub>3</sub> — 3.95  $^{\circ}/_0\cdot \text{CO}_3.$  — 0.7020 g tr. Knockensubstanz mit 0.0280 g CO<sub>2</sub> — 0.4407 g Asche mit 0.0090 g C<sub>2</sub>O, daher zur Asche zu addieren: 0.0190 g CO<sub>2</sub> = 0.4597 g Asche mit 0.0090 g Co<sub>3</sub> o, daher zur Asche zu addieren: 0.0190 g CO<sub>2</sub> = 0.4597 g Asche = 65.48  $^{\circ}/_0$  Asche; diese ergab: 0.5690 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.2342 g Ca O = 33 35  $^{\circ}/_0$  Ca O; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0117 g Mg<sub>3</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0042 g Mg O = 0.60  $^{\circ}/_0$  Mg O; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2655 g Mg<sub>3</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, hierzu 0.0117 g Mg<sub>3</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2772 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1773 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 25.26  $^{\circ}/_0$  P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>. —

Kaninchen No. VI. a) 2.7869 g tr. Knochensubstans = 0.1117 g CO<sub>2</sub> = 4.01  $^{0}$ /<sub>0</sub> CO<sub>2</sub>. — 0.7173 g tr. Knochensubstanz mit 0.0287 g CO<sub>2</sub> = 0.4545 g Asche mit 0.0054 g CO<sub>3</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0233 g CO<sub>3</sub> = 0.4778 g Asche = 66.61  $^{0}$ /<sub>0</sub> Asche; diese ergab: 0.5868 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.2415 g Ca O = 33.67  $^{0}$ /<sub>0</sub> Ca O; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0132 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0048 g Mg O = 0.68  $^{0}$ /<sub>0</sub> Mg O; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2725 g Mg<sub>2</sub> P<sub>3</sub> O<sub>7</sub>, hierzu 0.0132 g Mg<sub>2</sub> P<sub>3</sub> O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2857 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1828 g P<sub>3</sub> O<sub>6</sub> = 25.48  $^{0}$ /<sub>0</sub> P<sub>3</sub> O<sub>6</sub>. —

b) 2.1517 g tr. Knochensubstanz = 0.0857 g CO<sub>2</sub> = 3.98  $^{0}/_{0}$  CO<sub>2</sub>. — 0.7138 g tr. Knochensubstanz mit 0.0286 g CO<sub>2</sub> = 0.4484 g Asche mit 0.0064 g CO<sub>2</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0222 g CO<sub>3</sub> = 0.4706 g Asche = 66.93  $^{0}/_{0}$  Asche; diese ergab: 0.5875 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.2418 g Ca O = 33.88  $^{0}/_{0}$  Ca O; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0130 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0047 g Mg O = 0.66  $^{0}/_{0}$  Mg O; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2711, hierzu 0.0130 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2841 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1818 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 25.47  $^{0}/_{0}$  P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>. —

Kaninchen No. VII. a) 1.9517 g tr. Knochensubstanz = 0.0793 g  $CO_2 = 4.06 \, {}^0/_0 \, CO_2 = 0.7277 \, g$  tr. Knochensubstanz mit 0.0293 g  $CO_2 = 0.4595 \, g$  Asche mit 0.0101 g  $CO_3$ , daher zur Asche zu addieren: 0.0192 g  $CO_3 = 0.4787 \, g$  Asche = 65.78  ${}^0/_0$  Asche; diese ergab: 0.5974 g  $CaSO_4 = 0.2459 \, g$   $CaO = 33.79 \, {}^0/_0 \, CaO$ ; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0126 g  $Mg_3 \, P_3 \, O_7 = 0.0045 \, g \, Mg \, O = 0.62 \, {}^0/_0 \, Mg \, O$ ; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2745 g  $Mg_3 \, P_3 \, O_7$ , hierzu 0.0126 g  $Mg_3 \, P_2 \, O_7$ , in Summa: 0.2871 g  $Mg_3 \, P_3 \, O_7 = 0.1887 \, g \, P_3 \, O_7 = 25.24 \, {}^0/_0 \, P_3 \, O_7 = 0.01887 \, g \, P_3 \, O_7 = 25.24 \, {}^0/_3 \, P_3 \, O_7 = 0.01887 \, g \, P_3 \, O_7 = 25.24 \, {}^0/_3 \, P_3 \, O_7 = 25.24 \, {}^0/$ 

= 0.2459 g Ca O = 35.73  $^{\circ}/_{0}$  Ca O; terner durch ratten mit Ammoniak; 0.0126 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0045 g MgO = 0.62  $^{\circ}/_{0}$  MgO; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2745 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, hierzu 0.0126 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2871 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.1837 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 25.24  $^{\circ}/_{0}$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — b) 1.8916 g tr. Knochensubstanz = 0.0753 g CO<sub>2</sub> = 3.98  $^{\circ}/_{0}$  CO<sub>2</sub>. — 0.7085 g tr. Knochensubstanz mit 0.0285 g CO<sub>2</sub> = 0.4496 g Asche mit 0.0095 g CO<sub>2</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0190 g CO<sub>2</sub> = 0.4686 g Asche = 66.14  $^{\circ}/_{0}$  Asche; diese ergab: 0.5784 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.2381 g Ca O = 33.61  $^{\circ}/_{0}$  Ca O; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0106 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0038 g MgO = 0.54  $^{\circ}/_{0}$  MgO; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2674 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, hierzu 0.0106 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, in Summe: 0.2780 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1779 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 25.11  $^{\circ}/_{0}$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. —

Kaninchen No. VIH. a) 2.8394 g tr. Knochensubstanz = 0.1136 g  $\rm CO_3$  = 4.00  $^0/_0$   $\rm CO_2$ . — 0.6838 g tr. Knochensubstanz mit 0.0269 g  $\rm CO_2$  = 0.4810 g Asche mit 0.0058 g  $\rm CO_3$ , daher zur Asche zu addieren: 0.0211 g  $\rm CO_2$  = 0.4521 g Asche = 66.12  $^0/_0$  Asche; dieselbe ergab: 0.5627 g  $\rm CasO_4$  = 0.2316 g  $\rm CaO$  = 33.87  $^0/_0$   $\rm CaO$ ; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0131 g  $\rm Mg_2P_2O_7$  = 0.0047 g  $\rm Mg$ 0 = 0.69  $^0/_0$   $\rm Mg$ 0; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2535 g  $\rm Mg_2P_2O_7$ , hierzu 0.0131 g  $\rm Mg_2P_2O_7$ , in Summa 0.2666 g  $\rm Mg_2P_2O_7$  = 0.1706 g  $\rm P_2O_6$  = 24.95  $^0/_0$   $\rm P_2O_6$ .

b) 2.2470 g tr. Knochensubstanz = 0.0867 g CO<sub>2</sub> =  $3.86\,^{\circ}/_{0}$  CO<sub>2</sub>. — 0.7242 g tr. Knochensubstanz mit 0.0285 g CO<sub>2</sub> = 0.4545 g Asche mit 0.0248 g CO<sub>3</sub>, daher zur Asche zu addieren: 0.0237 g CO<sub>2</sub> = 0.4782 g Asche =  $66.03\,^{\circ}/_{0}$  Asche; diese ergab: 0.5982 g CaSO<sub>4</sub> = 0.2462 g CaO =  $33.99\,^{\circ}/_{0}$  CaO; ferner durch Fällen mit Ammoniak: 0.0134 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0048 g MgO =  $0.66\,^{\circ}/_{0}$  MgO; ferner durch Fällen mit Magnesiamixtur: 0.2714 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, hierzu 0.0134 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, in Summa: 0.2848 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.1822 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> =  $25.16\,^{\circ}/_{0}$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. —

Tierchemisches Institut der Universität Breslau, im November 1890.

# Beiträge zur Theorie der Entrahmung der Milch durch Centrifugalkraft.

Von

Professor Dr. W. FLEISCHMANN, Königsberg i. Pr. (Mit einer Abbildung.)

### Kapitel I: Die Bewegung der Fettkügelchen der Milch während der Rahmabsonderung.

Bis zum Jahre 1877 kannte man nur eine Art der Gewinnung von Rahm aus der Milch, welche darin bestand, dass man die Milch unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmassregeln eine Zeit lang der Einwirkung der Anziehungskraft der Erde überliess. Seit dem Jahre 1877 fand eine zweite Art der Rahmgewinnung Eingang in die Praxis, welche es ermöglicht, verhältnismässig mehr Rahm in weitaus kürzerer Zeit, als dies früher möglich war, zur Absonderung aus der Milch zu bringen Sie besteht darin, dass man die Milch in passender Weise der Einwirkung der Centrifugalkraft unterwirft.

Um zunächst den unter alleiniger Wirkung der Schwerkraft sich vollziehenden Aufrahmungsvorgang näher zu verfolgen, stellen wir uns ein Fettkügelchen mit dem Halbmesser  $\mu$  vor, welches sich bei einer bestimmten gleichbleibenden Wärme in dem vollkommen ruhig gedachten Serum der Milch senkrecht nach aufwärts, entgegen der Richtung, in welcher die Schwerkraft wirkt, bewegt. Dabei berücksichtigen wir zwar die von dem Serum, als dem Medium, in welchem die Bewegung stattfindet, erzeugten Widerstände, lassen jedoch diejenigen Störungen, welche das betrachtete Fettkügelchen etwa durch andere Kügelchen in seiner Bewegung erleidet, deshalb ausser Acht, weil es für die Abschätzung der letzteren an sicheren Anhaltspunkten fehlt.

Die auf das Fettkügelchen senkrecht nach oben wirkende Kraft K ist zunächt gleich dem Unterschiede zwischen seinem eigenen Gewichte und dem des verdrängten Serums. Bezeichnet man daher die Dichtigkeit des Serums mit  $\delta$ , die des Butterfettes mit  $\delta_1$  und das Volumen des Kügelchens mit V, so ist  $K = V \cdot \delta - V \cdot \delta_1$ . Die Beschleunigung, welche diese kontinuierlich wirkende Kraft erzeugt, sei  $\gamma$ . Im leeren Raume würde das Kügelchen vermöge seines Gewichtes  $K_1 = V \cdot \delta_1$  der Beschleunigung  $\frac{d^2s}{dt^2} = g$  unterliegen, wobei g die Beschleunigung der Schwerkraft bezeichnet. Da sich bei gleichen Massen die Beschleunigungen wie die bewegenden Kräfte verhalten, so wird:

$$\frac{\gamma}{g} = \frac{K}{K_1} = \frac{\nabla (\delta - \delta_1)}{\nabla \cdot \delta_1}, \text{ und}$$

$$\gamma = g \left( \frac{\delta}{\delta_1} - 1 \right).$$

Bei Anwendung der Centrifugalkraft wäre die Kraft C, welche auf ein in der Entfernung r von der Drehungsaxe mit gleichförmiger Geschwindigkeit c rotierendes Fettkügelchen in der Richtung gegen den Bewegungsmittelpunkt wirkt, durch den Ausdruck gegeben:  $C = V (\delta - \delta_1) \cdot \frac{c^2}{g \cdot r}$ . Wenn das Fettkügelchen in der Minute u Umläufe macht und  $\pi$  das Verhältnis der Länge des Umfanges der Kreisbahn zur Länge des Durchmessers bezeichnet, so wird  $c = \frac{2 r \pi \cdot u}{60}$ , und man kann auch schreiben:  $C = \frac{4 \cdot V (\delta - \delta_1) r \pi^2 u^2}{g \cdot 60^2}$ , oder, wenn man setzt:  $m = \frac{4 \pi^2}{60^2}$ 

 $C = \frac{m}{g} \nabla (\delta - \delta_1) \cdot r \cdot u^2$ . Nennt man  $\varphi$  die Beschleunigung, welche diese kontinuierlich wirkende Kraft erzeugt, so lässt sich weiter die Gleichung bilden:

$$\begin{split} &\frac{\varphi}{g} = \frac{C}{K_1} = \frac{m \cdot V \cdot (\delta - \delta_1) \cdot r \cdot u^2}{g \cdot V \cdot \delta_1}, \text{ oder} \\ &\varphi = \left(\frac{\delta}{\delta_1} - 1\right) \cdot m \cdot r \cdot u^2 = \frac{\gamma \cdot m \cdot r \cdot u^2}{g}. \end{split}$$

Hiernach wächst die Centrifugalbeschleunigung  $\varphi$  in einfachem Verhältnis mit dem radius vector des Fettkügelchens

und in quadratischem Verhältnis mit der Drehgeschwindigkeit, wenn wir ein für alle Male die Masszahl der in einer Minute vollendeten Umläufe als "Drehgeschwindigkeit" bezeichnen.

Wenn man dem Umstande, dass die Beschleunigungen  $\gamma$  und  $\varphi$  wahrscheinlich durch die dem Kügelchen an der Oberfläche adhärierende flüssige Serumhülle verkleinert wird, durch Hinzufügung eines Faktors  $\alpha$  Rechnung trägt, so erhält man ganz allgemein:

1) 
$$\gamma = \alpha \cdot g \left( \frac{\partial}{\partial 1} - 1 \right)$$
 und  
2)  $\varphi = \alpha \cdot \left( \frac{\partial}{\partial 1} - 1 \right) m \cdot r \cdot u^2$ .

Den der Beschleunigung entgegen wirkenden Widerstand der inneren Reibung w nehmen wir direkt proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit v, direkt proportional der Oberfläche des Kügelchens und umgekehrt proportional der Dichtigkeit desselben an, und erhalten folglich, wenn  $\beta$  eine durch das Experiment zu bestimmende Konstante ist,

$$\mathbf{w} = \beta \cdot \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{v}^2}{\mathbf{d}_1 \, \mu}$$

oder, wenn man der Einfachheit wegen setzt:

$$b = \beta \cdot \frac{\delta}{\delta_1 \mu}$$
:
3) w = b \cdot v^2.

Da sich die Milch während der Entrahmung durch Centrifugalkraft unter einem sehr starken Drucke befindet, so dürfte voraussichtlich der Wert von  $\beta$  bei der centrifugalen Entrahmung ein anderer sein, als bei der Entrahmung unter alleiniger Wirkung der Schwerkraft. Indessen soll hierauf vorläufig keine Rücksicht genommen werden.

Die auf das betrachtete Fettkügelchen wirkende kontinuierliche Kraft ist demnach, wenn t die Zeit und s den in dieser Zeit zurückgelegten Weg bedeutet, ganz allgemein:

$$\frac{d^2s}{dt^2} = \frac{dv}{dt} = \gamma - b \cdot v^2 \text{ und}$$

$$\frac{d^2s}{dt^2} = \frac{dv}{dt} = \varphi - b \cdot v^2.$$

Halten wir uns zunächst an die erstere dieser beiden Gleichungen, so finden wir:

$$dt = \frac{dv}{\gamma - b \cdot v^2}.$$

Zerlegt man in Partialbrüche und integriert zwischen den Grenzen o und t unter der Voraussetzung, dass für t=0 auch v=0 und später s=0 wird, so ergiebt sich:

4) 
$$t = \frac{1}{2\sqrt{\gamma \cdot b}} \cdot \log \frac{1 + v \sqrt{\frac{b}{\gamma}}}{1 - v \sqrt{\frac{b}{\gamma}}}$$

Um mit Hilfe dieser Gleichung einen Ausdruck für den Weg s zu erhalten, setzen wir:

5) 
$$t.\sqrt{\gamma.b} = T$$
, 6)  $v.\sqrt{\frac{b}{\gamma}} = V$  and 7)  $s.b = S$ .

Differentiiert man Gleichung 5 nach t und Gleichung 7 nach s, so wird

$$\sqrt{\gamma \cdot b} = \frac{dT}{dt}$$
, and  $b = \frac{dS}{ds}$ .

Durch Division ergiebt sich weiter:

$$\sqrt{\frac{b}{\gamma}} = \frac{dS}{dT} \cdot \frac{dt}{ds} = \frac{dS}{dT} \cdot \frac{1}{v}, \text{ oder } v \cdot \sqrt{\frac{b}{\gamma}} = \frac{dS}{dT}.$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 6 folgt dann:

$$V = \frac{d8}{dT}$$

Setzt man die neu eingeführten Variabeln aus den Gleichungen 5 und 6 in Gleichung 4 ein, so wird:

$$2T = \log \frac{1 + \dot{V}}{1 - \dot{V}}, \text{ oder}$$
  
8)  $\frac{1 + \dot{V}}{1 - \dot{V}} = e^{2T},$ 

wenn e die Basis des natürlichen Logarithmensystems bedeutet. Entwickelt man nach V und setzt schliesslich  $V = \frac{dS}{dT}$ , so erhält man:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{e^T - e^{-T}}{e^T + e^{-T}}$$

Am einfachsten integriert man, wenn man  $e^{T} + e^{-T} = x$  setzt, so dass man findet:

$$dS = \frac{dx}{x},$$

und, wenn für T = 0, oder x = 2 auch S = 0 wird:

$$S = \log \frac{x}{2}$$
.

Kehrt man wieder zu den ursprünglichen Variabeln zurück, so erhält man:

s. b = 
$$\log \frac{e^{t} \sqrt{\gamma b} + e^{-t} \sqrt{\gamma b}}{2}$$
, oder  
9)  $e^{s. b} = \frac{1}{2} \left( e^{t} \sqrt{\gamma . b} + e^{-t} \sqrt{\gamma . b} \right)$ 

Diese letzte Gleichung erhält die Gesetze, nach welchen sich das betrachtete Fettkügelchen unter den von uns gemachten Voraussetzungen bei der Entrahmung unter dem alleinigen Einflusse der Schwerkraft im Serum der Milch bewegt. Für die Bewegung bei der centrifugalen Entrahmung gegen das Rotationszentrum hin gilt die Gleichung:

10) 
$$e^{\mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} = \frac{1}{2} \left( e^{\mathbf{t} \sqrt{\varphi \cdot \mathbf{b}}} + e^{-\mathbf{t} \sqrt{\varphi \cdot \mathbf{b}}} \right)$$

Die Funktion  $\frac{1}{2} \left( e^{t} \sqrt{\varphi^{b}}_{+e} - t \sqrt{\varphi^{.b}} \right)$  ist der oft vorkommende sogenannte hyperbolische Kosinus von t $\sqrt{\varphi^{.b}} - T$ , für dessen Auswertung auch Hilfstafeln¹) vorhanden sind.

Wir erhielten oben ohne Berücksichtigung des Einflusses der Serumhüllen des Fettkügelchens für die Beschleunigung bei der gewöhnlichen Aufrahmung

$$\gamma = g \cdot \left(\frac{\partial}{\partial z} - 1\right)$$

Setzt man die Dichtigkeit des Butterfettes  $\delta_1 = 0.924$ , und nimmt man die Dichtigkeit des Serums  $\delta$  als zwischen 1.0325 und 1.0365 schwankend an, so erhält man, wenn g = 981 cm ist:  $\gamma = 115.1$  bis 119.4 cm.

Ohne Hülle und ohne Bewegungswiderstände würde also das Fettkügelchen im Serum in der ersten Sekunde der Bewegung einen Weg zurücklegen, welcher zwischen 57.6 und 59.7 cm schwankt.

Für die Beschleunigung durch Centrifugalkraft ergab sich:

$$\varphi = \gamma \cdot \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{u}^2 \cdot 4 \,\pi^2}{\mathbf{g} \cdot 60^2}$$

Nehmen wir an, es betrage für das betrachtete Fettkügelchen der radius vector r = 15 cm, die Zahl der Umläufe

<sup>1)</sup> Récueil de formules et de tables numériques par J. Hour, Paris 1866, Gauthier-Villars. Table XIV.

in der Minute 4000, und setzen wir weiter g = 981 cm und  $\gamma = 115.1$  bis 119.4 cm, so wird

 $\varphi = 308798.2$  bis 320334.6 cm.

Ohne Hülle und ohne Bewegungswiderstände würde sonach das Fettkügelchen unter der Wirkung der Centrifugalkraft im Serum in der ersten Sekunde der Bewegung gegen das Rotationszentrum einen Weg zurücklegen können, welcher zwischen 154399.1 und 160167.3 cm, oder zwischen 1.5 und 1.6 Kilometer schwankt. Unter den hier gemachten Annahmen ist der Wert von  $\varphi$  also im Mittel 2681.726 mal grösser, als der Wert von  $\gamma$ .

Hieraus folgt zunächst, dass die für Milch mit den gewöhnlichen Eigenschaften geltenden Schwankungen des spezifischen Gewichtes des Serums nur einen verhältnismässig geringen Einfluss auf die Grösse des Antriebes besitzen, und dass wir daher den letzteren für gehaltreichere oder weniger gehaltreiche Milch als annähernd gleich ansehen dürfen. Da aber die soeben für y und \( \varphi \) berechneten Zahlenwerte durchaus nicht zu den thatsächlich beim Entrahmungsvorgange beobachteten Erscheinungen passen, indem sich offenbar selbst die grösseren Fettkügelchen der Milch nur verhältnismässig sehr langsam gegen die Rahmschichte hin bewegen, und sogar bei Anwendung der Centrifugalkraft ein Teil der kleinsten Fettkügelchen nichts mehr von einem Antriebe erkennen lässt, sondern hartnäckig in der Magermilch zurückbleibt, so müssen wir weiter schliessen, dass die Fettkügelchen durch die ihnen adhärierenden flüssigen Serumhüllen und die innere Reibung eine sehr bedeutende Vezögerung in ihrer Bewegung erfahren. Die durch den Antrieb hervorgerufene Geschwindigkeit muss in kürzester Zeit denjenigen Maximalwert erreicht haben, für welchen die Beschleunigung ausschliesslich zur Überwindung der Bewegungswiderstände in Anspruch genommen wird. Dieser Maximalwert der Geschwindigkeit ergiebt sich für die gewöhn-

liche Aufrahmung aus der Gleichung  $\frac{d^2s}{dt^2} = \gamma - b \cdot v^2 = o$  zu

11) 
$$v = \sqrt{\frac{\gamma}{b}}$$
.

Mit Rücksicht hierauf folgt aus Gleichung 6) weiter V=1, und dann aus Gleichung 8) noch:  $e^{2T}=\infty$ , mithin wird nicht

nur e -2T, sondern auch e  $-2t\sqrt{\gamma \cdot b}$  und selbstverständlich auch e  $-t\sqrt{\gamma \cdot b}$  unendlich klein. Die Gleichung 9 geht also über in:

e s · b = 
$$\frac{1}{2}$$
 · e t  $\sqrt{\gamma \cdot b}$ , oder  
s · b = t ·  $\sqrt{\gamma \cdot b}$  — log. nat. 2  
= t ·  $\sqrt{\gamma \cdot b}$  — 0.693 . . .

Da aber, wie die nähere Untersuchung zeigt, auch die Zahl 0.693 im Vergleiche zu den übrigen Gliedern der letzten Gleichung sehr klein ist, ergiebt sich mit grosser Annäherung:

12) 
$$s = t \sqrt{\frac{\gamma}{b}}$$
.

In analoger Weise erhalten wir für die Entrahmung durch Centrifugalkraft aus Gleichung 10:

13) 
$$s-t\sqrt{\frac{q}{h}}$$
.

Unserer bisherigen Betrachtung liegt die Annahme zu Grunde, dass die innere Reibung w proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit v wächst. Es wäre jedoch auch möglich, dass die Zunahme der inneren Reibung proportional der Geschwindigkeit v erfolgte. Unter dieser Voraussetzung würde sein:

$$d t = \frac{d v}{\gamma - b \cdot v}.$$

Integriert man zwischen den Grenzen o und t, wieder unter der Annahme, dass für t = 0 auch v = 0 und später s = 0 wird, so ergiebt sich zunächst:

b. 
$$t = -\log (\gamma - b \cdot v) + \log \gamma$$
 und weiter  
14)  $v = \frac{\gamma}{b} (1 - e^{-bt}).$ 

Aus der Gleichung  $\frac{d \ s}{d \ t} = v$  folgt  $s = \int_0^t v \cdot d \ t$ , und wenn man aus Gleichung 14 einsetzt und integriert:

15) 
$$s = \frac{\gamma}{b} \left( t + \frac{e}{b} - bt \right)$$
.

Geht man nun wieder auf die Gleichung  $\frac{d^2 s}{d t^2} = \gamma - b v = o$  zurück, so wird

$$v=\frac{\gamma}{h}$$

mit Rücksicht hierauf ergiebt die Gleichung 14 den Wert von

e - bt als unendlich klein und die Gleichung 15 geht über in:

16) 
$$s = t \cdot \frac{\gamma}{b}$$
.

Für die Entrahmung durch Centrifugalkraft erhält man in analoger Weise:

17) 
$$s = t \frac{\varphi}{b}$$
.

Aus den Gleichungen 12, 13, 16 und 17 ersehen wir, dass wir uns, ob nun die innere Reibung einfach proportional, oder proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit v wächst, die Bewegung der Fettkügelchen in der Milch gegen die Rahmschichte hin nicht nur bei der gewöhnlichen Aufrahmung, sondern auch bei der Entrahmung durch Centrifugalkraft, nicht als eine beschleunigte, sondern als eine gleichförmige zu denken haben. Die kontinuierlich wirkende Kraft erzeugt für jedes Fettkügelchen in kürzester Zeit eine gewisse Grenzgeschwindigkeit, und sowie diese erreicht ist, findet eine weitere Beschleunigung nicht mehr statt, sondern beginnt eine gleichförmige Bewegung.

#### Kapitel II. Druck der in einer cylindrischen, um eine vertikale Axse rotierenden Centrifugentrommel enthaltenen Milch auf die Trommelwand.

Der Horizontalabstand eines senkrecht stehenden Milchringes, dessen Höhe mit h, und dessen Dicke mit dr bezeichnet sei, von dem in der Rotationsaxe angenommenen Nullpunkt eines Polarcoordinatensystems betrage r.

Die in dem Milchringe wirkende Centrifugalkraft c lässt sich dann, wenn  $\varepsilon$  die Dichtigkeit der Milch bedeutet, wie folgt ausdrücken:

$$c = \varepsilon \cdot h \cdot \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 \int_0^{2\pi} r \cdot dr \cdot d\varphi = \varepsilon \cdot h \cdot \frac{(2\pi)^3}{t^2} r^2 \cdot dr$$

wobei  $\pi$  die Ludolphische Zahl und  $\varphi$  den Drehungswinkel des Radius vector r, und t die Umlaufszeit bezeichnet. Hiernach wäre der auf die Flächeneinheit der cylindrischen Wand des Milchringes ausgeübte Druck d:

$$d = \frac{c}{2 r \pi h} = \epsilon \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2$$
. r. dr.

Kommt der ganzen in der Centrifugentrommel vorhandenen Milchmenge, welche ebenfalls die Form eines senkrechten Ringes besitzt, der innere Durchmesser r<sub>1</sub> und der äussere Durchmesser r<sub>2</sub> zu, so ergiebt sich der von der ganzen Milchmenge auf die Flächeneinheit der inneren Wand der Centrifugentrommel ausgeübte Druck D aus der Gleichung:

$$D = \varepsilon \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 \int_{r_1}^{r_2} r \cdot dr = \varepsilon \cdot \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2}.$$

Macht die Trommel in der Minute, also in 60 Sekunden, u Umläufe, so wird t —  $\frac{60}{u}$ . Nimmt man das Centimeter als Längeneinheit an, und soll der Druck in kg ausgedrückt werden, so ergiebt sich:

$$D = \frac{s \cdot \pi^2}{18 \cdot 10^5 \cdot g} \cdot u^2 \ (r_2^2 - r_1^2).$$

Setzt man  $\frac{\varepsilon \pi^2}{18.10^5 \cdot g}$  - F und nimmt g = 981 cm und  $\varepsilon$  = 1.032 an, so wird:

$$D = F \cdot u^2 (r_2^2 - r_1^2)$$
, wobei log  $F = 0.7610379 - 9$ .

Diese Formel ermöglicht es, unter den von uns gemachten Voraussetzungen für jede gewöhnliche, cylindrische, mit Milch beschickte und mit senkrechter Wandung versehene Centrifugentrommel den Milchdruck auf ein Quadratcentimeter der inneren Wandfläche in kg anzugeben.

Kapitel III. Berechnung des Verhältnisses der auf eine bestimmte Milchmenge in einer rotierenden, cylindrischen und senkrechten Centrifuge wirkenden Centrifugal-Beschleunigung einerseits und der auf die gleiche Milchmenge wirkenden Beschleunigung der Schwerkraft andrerseits.

Die auf einen unendlich dünnen rotierenden, senkrechten Milchring einwirkende Centrifugalbeschleunigung c fanden wir soeben, wenn alle benützten Bezeichnungen in Geltung bleiben:

$$c = s \cdot h \cdot \frac{(2 \pi)^8}{t^2} \cdot r^3 \cdot dr.$$

Hiernach wäre die Summe C der auf die ganze Milchmenge wirkenden beschleunigenden Kräfte:

$$C = s.h. \frac{(2\pi)^8}{t^2} \int_{r_1}^{r_2} r^2 \cdot dr = s.h.\pi \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot \frac{2}{3} \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 \cdot \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_2^2 - r_1^2}.$$

Bezeichnet man mit M die ganze Masse der Milch, und bedenkt, dass  $M = \varepsilon \cdot h \cdot \pi (r_2^2 - r_1^2)$  ist, so wird:

$$C = M \cdot \frac{2}{3} \left( \frac{2\pi}{t} \right)^2 \cdot \frac{r_3^3 - r_1^3}{r_2^3 - r_1^2}.$$

Die auf die Masse M wirkende Beschleunigung der Schwerkraft S ist aber S = Mg. Setzen wir das gesuchte Verhältnis  $\frac{C}{S}$  = Z, so erhalten wir:

$$Z = \frac{2}{3 \cdot g} \left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 \cdot u^2 \cdot \left[r_2 + r_1 - \frac{r_2 \cdot r_1}{r_2 + r_1}\right],$$

und, wenn wir auswerten:

$$Z = F_1 \cdot u^2 \cdot \left[ r_2 + r_1 - \frac{r_2 \cdot r_1}{r_2 + r_1} \right]$$
, wobei log  $F_1 = 0.8722969 - 6$ .

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich unter den gemachten Voraussetzungen berechnen, wieviel mal die Beschleunigung der Schwerkraft, welcher eine bestimmte Milchmenge unterliegt, von der auf dieselbe Milchmenge in einer rotierenden Centrifuge wirkenden Beschleunigung der Centrifugalkraft übertroffen wird. Als Längeneinheit liegt der Formel das Centimeter zu Grunde.

### Kapitel IV. Die Grundlagen zu Betrachtungen über die Sicherheit der Trommeln von Milchcentrifugen.

Die Untersuchungen über den Grad von Sicherheit, welchen Milchcentrifugen während der Benützung gewähren, setzen die Lösung der allgemeinen Aufgabe voraus, für jeden Punkt eines Körpers die inneren elastischen Druckkräfte, welchen er unter gegebenen Verhältnissen ausgesetzt ist, genau anzugeben. Kennt man diese, so ist man auch in der Lage, einerseits zu entscheiden, ob das Material, aus welchem der Körper besteht, den inneren Druckkräften einen genügenden Widerstand zu leisten vermag, und andrerseits die näheren Bedingungen festzustellen, unter welchen die Druckkräfte ihr Maximum oder Minimum erreichen. Bei dem Versuche, die bezeichnete Aufgabe zu lösen, müssen wir auf die Hauptlehren der allgemeinen Elasticitätstheorie, soweit sie für uns in Betracht kommen, zurückzugreifen.

Wirken auf die Oberfläche eines Körpers Druckkräfte ein, oder sind die inneren Massenteilchen des betrachteten Körpers der Einwirkung von Fernkräften ausgesetzt, oder findet beides zugleich statt, so werden stets durch diese äusseren Kräfte

41

Verschiebungen im Innern des Körpers hervorgerufen, welche das Auftreten von elastischen inneren Druckkräften veranlassen. Hieraus ergiebt sich für die Elasticitätslehre eine dreifache Aufgabe. Erstlich hat sie eine allgemeine Theorie der Druckkräfte zu entwickeln, sodann Methoden zur Feststellung der Grösse der Dilatation oder inneren Verschiebung anzugeben und drittens die Beziehungen zwischen den Dilatationen und den durch sie hervorgerufenen inneren, elastischen Druckkräften klar zu legen.

Zunächst sei einiges über die Wirkung der Druckkräfte angeführt: Wir denken uns im Innern eines Körpers, welcher elastischen Kräften ausgesetzt ist, ein Flächenelement df mit der Normalen n, gegen welches ein elastischer Druck unter einem beliebigen Winkel wirkt, und nennen diesen Druck

Pn df.

Bezieht man den Körper auf ein rechtwinkeliges Koordinatensystem, stellt sich vor, es seien durch einen beliebigen Punkt mit den Koordinaten x, y, z drei Ebenen, parallel den durch die Koordinatenaxen gehenden, gelegt, und nimmt in jeder dieser drei Ebenen an der Stelle x, y, z ein Flächenelement df an, so kann man, analog der allgemeinen Bezeichnung Pn df, den inneren Druck, welchen das Flächenelement erfährt,

Px df, Py df, Pz df

nennen, da x, y und z bezeichnungsweise die Normalen der Flächenelemente darstellen.

Jede dieser drei Druckkräfte zerlegen wir, parallel den Richtungen der Koordinatenaxen, in je drei Komponenten und bezeichnen die Komponenten

von Px mit Xx, Yx, Zx,

, Py , Xy, Yy, Zy und
, Pz , Xz, Yz, Zz.

Wie die Elasticitätstheorie lehrt, lassen sich diese neun Komponenten auf sechs zurückführen, indem Xy — Yx, ferner Yz — Zy und Zx — Xz ist, und reichen diese sechs Komponenten zur Bestimmung des Druckes auf ein in beliebiger Lage gedachtes Flächenelement an jeden Punkte im Innern eines Körpers aus, da ganz allgemein die Gleichungen gelten:

 $Xn = Xx \cdot \cos(n, x) + Xy \cdot \cos(n, y) + Xz \cdot \cos(n, z)$ 

 $Y_n = Y_x \cdot \cos(n, x) + Y_y \cdot \cos(n, y) + Y_z \cdot \cos(n, z)$ 

 $Zn = Zx \cdot \cos(n, x) + Zy \cdot \cos(n, y) + Zz \cdot \cos(n, z)$ 

(n, x), (n, y) und (n, z) bedeuten hier die Winkel der Normalen n des Flächenelementes mit den drei Koordinatenaxen.

Bezeichnen wir nun noch die Komponenten der fernwirkenden Kräfte, welchen die inneren Teilchen des betrachteten Körpers ausgesetzt sind, an der Stelle x, y, z, und bezogen auf die Einheit des Volumens der in konstanter Dichtigkeit befindlichen Masse beziehungsweise mit X, Y und Z, so gelten für sie die Gleichungen:

$$X = \frac{dXx}{dx} + \frac{dXy}{dy} + \frac{dXz}{dz}$$

$$Y = \frac{dYx}{dx} + \frac{dYy}{dy} + \frac{dYz}{dz}$$

$$Z = \frac{dZx}{dx} + \frac{dZy}{dy} + \frac{dZz}{dz}$$
I.

Diese Gleichungen geben wichtige Relationen zwischen den Komponenten der inneren elastischen Druckkräfte und den Komponenten der fernwirkenden Kräfte, welche den inneren Druck verursachen, und enthalten auch die Bedingungen des Gleichgewichtes eines elastischen Körpers.

Die Feststellung der Dilatation, soweit wir sie für unsere Zwecke nötig haben, gestaltet sich einfach. Bezeichnet man die Koordinaten eines von der Stelle x, y, z nach irgend einer Seite gerückten Massenteilchens nach der Verschiebung mit x+u, y+v und z+w, so hängen die linearen elastischen Verschiebungen von den folgenden sechs Grössen ab:

$$\frac{d\mathbf{u}}{d\mathbf{x}} \qquad \left(\frac{d\mathbf{v}}{d\mathbf{x}} + \frac{d\mathbf{u}}{d\mathbf{y}}\right) \\
\frac{d\mathbf{v}}{d\mathbf{y}} \qquad \left(\frac{d\mathbf{w}}{d\mathbf{y}} + \frac{d\mathbf{v}}{d\mathbf{z}}\right) \\
\frac{d\mathbf{w}}{d\mathbf{z}} \qquad \left(\frac{d\mathbf{u}}{d\mathbf{z}} + \frac{d\mathbf{w}}{d\mathbf{x}}\right)$$

Die räumliche Dilatation, oder die Vergrösserung der Raumeinheit, ist, wenn wir sie  $\frac{dV}{V}=\mathcal{A}$  nennen:

$$\frac{dV}{V} = \Delta = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}.$$

Was nun noch die Beziehungen zwischen den Druckkräften und der Dilatation betrifft, so erwähnten wir bereits, dass durch die elastischen Verschiebungen Druckkräfte erregt werden. Die letzteren stellen sich als lineare Funktionen der eben angegebenen sechs Grössen, der "elastischen Verschiebungsgrössen", dar. Ist das Medium des in Betracht kommenden Körpers unkrystallisiert, oder "isotrop", d. h. unter denselben äusseren Bedingungen nach allen Richtungen gleichmässig elastisch, so kommen in den Beziehungsgleichungen zwischen den Druckkräften und den elastischen Verschiebungsgrössen nur zwei dem betreffenden Material eigentümliche Elasticitätskonstante vor, die wir  $\mu$  und  $\lambda$  nennen wollen. Diese Beziehungsgleichungen sind:

$$- Xx = 2 \cdot \mu \frac{du}{dx} + \lambda \Delta.$$

$$- Yy = 2 \cdot \mu \cdot \frac{dv}{dy} + \lambda \Delta.$$

$$- Zz = 2 \cdot \mu \cdot \frac{dw}{dz} + \lambda \Delta.$$

$$- Xy = - Yx = \mu \left( \frac{dv}{dx} + \frac{du}{dy} \right).$$

$$- Yz = - Zy = \mu \left( \frac{dw}{dy} + \frac{dv}{dz} \right).$$

$$- Zx = - Xz = \mu \left( \frac{du}{dz} + \frac{dw}{dx} \right).$$

Führt man die vorstehenden Werte in die drei Gleichungen unter I ein, so erhält man:

$$\mu \left[ \frac{d^{2} u}{d x^{2}} + \frac{d^{2} u}{d y^{2}} + \frac{d^{2} u}{d z^{2}} \right] + (\mu + \lambda) \frac{d \Delta}{d x} + X = 0$$

$$\mu \left[ \frac{d^{2} v}{d x^{2}} + \frac{d^{2} v}{d y^{2}} + \frac{d^{2} v}{d z^{2}} \right] + (\mu + \lambda) \frac{d \Delta}{d y} + Y = 0$$

$$\mu \left[ \frac{d^{2} w}{d x^{2}} + \frac{d^{2} w}{d y^{2}} + \frac{d^{2} w}{d z^{2}} \right] + (\mu + \lambda) \frac{d \Delta}{d z} + Z = 0$$
III.

Die bis jetzt unter I, II und III aufgestellten Gleichungen beziehen sich sämtlich auf die im Innern des betrachteten Körpers liegenden Punkte. Nennt man die Komponenten der auf die Oberfläche des Körpers wirkenden Kräfte  $\overline{\mathbf{X}}$ ,  $\overline{\mathbf{Y}}$  und  $\overline{\mathbf{Z}}$ , und bedenkt, dass diese letzteren den Komponenten der inneren elastischen Kräfte das Gleichgewicht halten, so ergiebt sich endlich

$$\begin{array}{l} - \overline{X} = Xx \cdot \cos(n, x) + Xy \cdot \cos(n, y) + Xz \cdot \cos(n, z) \\ - \overline{Y} = Yx \cdot \cos(n, x) + Yy \cdot \cos(n, y) + Yz \cdot \cos(n, z) \\ - \overline{Z} = Zx \cdot \cos(n, x) + Zy \cdot \cos(n, y) + Zz \cdot \cos(n, z) \end{array} \right\} IV.$$

Bei der Behandlung einer jeden speziellen Aufgabe kommt es nun darauf an, die unter III gegebenen Differentialgleichungen zu integrieren und die bei der Integration auftretenden Integrationskonstanten aus den Gleichungen IV für die Oberflächenkräfte  $\overline{\mathbf{X}}$ ,  $\overline{\mathbf{Y}}$  und  $\overline{\mathbf{Z}}$  zu bestimmen.

### Kapitel V. Über die Sicherheit der Trommeln von Milchcentrifugen.

Indem wir von den allgemeinen Betrachtungen zur Behandlung einer besonderen Aufgabe übergehen, stellen wir uns vor, wir hätten es mit einer mit Milch gefüllten eisernen Centrifugentrommel zu thun, welche um eine vertikale Axe mit gleichförmiger Geschwindigkeit rotiert und in der Zeit t einen Umlauf, oder in der Minute u Umläufe vollendet, sodass  $t = \frac{60}{n}$  ist. Eine Verwechselung dieser Grösse u mit der in die früheren Betrachtungen als Änderung von x eingeführten Variablen u ist nicht zu befürchten. Die Centrifugentrommel stelle einen hohlen, geraden, oben und unten durch horizontale, starke Eisenwände vollkommen abgeschlossenen Cylinder dar. Der innere Halbmesser des Cylinders sei r, und der äussere R. Für die Wandstärke des Cylinders ergiebt sich sodann (R-r). Den Cylinder beziehen wir auf ein rechtwinkeliges Koordinatensystem, dessen X-Axe mit der Rotationsaxe zusammenfällt, und dessen Ursprung sich im Mittelpunkt des innerhalb des Cylinders liegenden Teiles der Rotationsaxe befindet.

Um die Rechnungen einfacher zu gestalten, führen wir die senkrechte Entfernung des von uns zu betrachtenden, innerhalb des eisernen Cylindermantels gedachten Punktes x, y, z von der Rotationsaxe als Radius vector ein und nennen sie s. Es gilt dann die Gleichung:

$$s^2 = y^2 + z^2$$
.

Bezeichnen wir mit s  $(1 + \varrho)$  die Änderung, welche s erfährt, wenn sich x, y und z beziehungsweise um u, v und w ändern, so erhalten wir als Komponenten der Verschiebung nach den Richtungen die drei Koordinatenaxen:

$$u = u$$
;  $v = \varrho \cdot y$ ;  $w = \varrho \cdot z$ .

Wollten wir unsere Aufgabe, die im Punkte x, y, z auftretenden elastischen Druckkräfte zu berechnen, in ihrer vollen Allgemeinheit auffassen, so müssten wir nicht nur u, sondern auch  $\varrho$  als Funktionen von x sowohl, wie auch von s auffassen. Es liesse sich nämlich denken, dass bei sehr rascher Rotation der Trommel, deren cylindrische Wandung eine relativ starke innere Verschiebung erlitte, infolge deren sich die äussere Wandfäche gegen die innere in vertikaler Richtung verkürzte. Um jedoch die analytischen Schwierigkeiten, welche zu überwinden sind, nicht zu sehr zu vermehren, sehen wir von der angedeuteten Möglichkeit ab und fassen einfach u nur als Funktion von x, und  $\varrho$  nur als solche von s auf. Es sei also für uns:

$$u = f(x)$$
 and  $\varrho = f_1(s)$ .

Bevor wir zu dem gewünschten Endziele gelangen können, haben wir auf unserem ferneren Wege

erstens die Gleichungen der Gruppe III derartig umzuformen, dass sie unserem Wunsche, jeden Punkt der Trommelwand einfach durch x und s zu bestimmen, Genüge leisten;

zweitens die also umgeformten Gleichungen der Gruppe III zu integrieren;

drittens die Formeln unter IV unseren Annahmen und unserem speziellen Falle anzupassen und endlich

viertens mit Hilfe der letzteren Formeln die Konstanten zu bestimmen, welche die Gleichungen unter III bei der Integration ergaben.

Umformung und Anpassung der Gleichungen unter III. Um sie zu bewerkstelligen, haben wir vor allem zu bilden die zweiten Differentialquotienten von u, v und w nach x, y und z und die ersten Differentialquotienten der räumlichen Dilatation  $\Delta$  nach x, y und z.

Bildung der zweiten Differentialquotienten von u:

$$\frac{d^2 u}{d x^2} = \frac{d^2 u}{d x^2};$$

$$\frac{d u}{d y} = 0, \text{ mithin auch } \frac{d^2 u}{d y^2} = 0$$

$$\frac{d u}{d z} = 0, \text{ mithin auch } \frac{d^2 u}{d z^2} = 0$$

$$\left[\frac{d^2 u}{d x^2} + \frac{d^2 u}{d y^2} + \frac{d^2 u}{d z^2}\right] = \frac{d^2 u}{d x^2}.$$

Bildung der zweiten Differentialquotienten von v nach x, y u. z:  $\frac{d v}{d x} = 0$ , mithin auch  $\frac{d^2 v}{d x^2} = 0$ 

$$\begin{split} \frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}\mathbf{y}} &= \varrho + \mathbf{y} \cdot \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{s}}{\mathrm{d}\mathbf{y}} = \varrho + \frac{\mathbf{y}^2}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}} \\ \frac{\mathrm{d}^2\mathbf{v}}{\mathrm{d}\mathbf{y}^2} &= \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{s}}{\mathrm{d}\mathbf{y}} + 2 \cdot \frac{\mathbf{y}}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}} + \mathbf{y}^2 \left( \frac{1}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}^2\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}^2} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{s}}{\mathrm{d}\mathbf{y}} - \frac{1}{\mathbf{s}^2} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{s}}{\mathrm{d}\mathbf{y}} \cdot \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}} \right) \\ &= \frac{3\mathbf{y}}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}} + \frac{\mathbf{y}^3}{\mathbf{s}^2} \left( \frac{\mathrm{d}^2\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}^2} - \frac{1}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\mathbf{s}} \right). \end{split}$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{d\mathbf{z}} = \frac{d(\boldsymbol{\varrho} \cdot \mathbf{y})}{d\mathbf{z}} = \mathbf{y} \cdot \frac{d\boldsymbol{\varrho}}{d\mathbf{s}} \cdot \frac{d\mathbf{s}}{d\mathbf{z}} = \mathbf{y} \cdot \frac{\mathbf{z}}{\mathbf{s}} \cdot \frac{d\boldsymbol{\varrho}}{d\mathbf{s}}$$

$$\frac{d^2 v}{d z^2} = \frac{y}{s} \cdot \frac{d\varrho}{d s} + y \cdot z \left( \frac{1}{s} \cdot \frac{d^2 \varrho}{d s^2} \cdot \frac{d s}{d z} - \frac{1}{s^2} \cdot \frac{d s}{d z} \cdot \frac{d\varrho}{d s} \right) = \frac{y}{s} \cdot \frac{d\varrho}{d s} + \frac{y \cdot z^2}{s^2} \left( \frac{d^2 \varrho}{d s^2} - \frac{1}{s} \cdot \frac{d\varrho}{d s} \right).$$

Man erhält also:

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2\,\mathrm{v}}{\mathrm{d}\,\mathrm{x}^2} + \frac{\mathrm{d}^2\,\mathrm{v}}{\mathrm{d}\,\mathrm{y}^2} + \frac{\mathrm{d}^2\,\mathrm{v}}{\mathrm{d}\,\mathrm{z}^2}\right] = \frac{3\,\mathrm{y}}{\mathrm{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\,\varrho}{\mathrm{d}\,\mathrm{s}} + \mathrm{y} \cdot \frac{\mathrm{d}^2\,\varrho}{\mathrm{d}\,\mathrm{s}^2}.$$

Bildung der zweiten Differentialquotienten von w nach xi y u.z:

$$\frac{d w}{d x} = 0$$
, mithin such  $\frac{d^2 w}{d x^2} = 0$ 

$$\frac{dw}{dy} = z \cdot \frac{d\varrho}{ds} \cdot \frac{ds}{dy} = \frac{z \cdot y}{s} \cdot \frac{d\varrho}{ds}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{w}}{\mathrm{d} \mathbf{y}^2} = \frac{\mathbf{z}}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d} \, \varrho}{\mathrm{d} \, \mathbf{s}} + \frac{\mathbf{y}^2 \cdot \mathbf{z}}{\mathbf{s}^2} \left( \frac{\mathrm{d}^2 \, \varrho}{\mathrm{d} \, \mathbf{s}^2} - \frac{1}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d} \, \varrho}{\mathrm{d} \, \mathbf{s}} \right)$$

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathbf{w}}{\mathrm{d}\,\mathbf{z}} = \varrho + \frac{\mathbf{z}^2}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\,\varrho}{\mathrm{d}\,\mathbf{s}}$$

$$\frac{d^2 \mathbf{w}}{d \mathbf{z}^2} = \frac{d \varrho}{d \mathbf{s}} \cdot \frac{d \mathbf{s}}{d \mathbf{z}} + 2 \cdot \frac{\mathbf{z}}{\mathbf{s}} \cdot \frac{d \varrho}{d \mathbf{s}} + \frac{\mathbf{z}^2}{\mathbf{s}} \cdot \frac{d^2 \varrho}{d \mathbf{s}^2} \cdot \frac{d \mathbf{s}}{d \mathbf{z}} - \frac{\mathbf{z}^2}{\mathbf{s}^2} \cdot \frac{d \varrho}{d \mathbf{s}} \cdot \frac{d \mathbf{s}}{d \mathbf{z}} = 3 \cdot \frac{\mathbf{z}}{\mathbf{s}} \cdot \frac{d \varrho}{d \mathbf{s}} + \frac{\mathbf{z}^3}{\mathbf{s}^2} \left( \frac{d^2 \varrho}{d \mathbf{s}^2} - \frac{1}{\mathbf{s}} \cdot \frac{d \varrho}{d \mathbf{s}} \right).$$

Man erhält also:

$$\label{eq:continuous_section} \left[\frac{d^2\,w}{d\,x^2} + \frac{d^2\,w}{d\,y^2} + \frac{d^2\,w}{d\,z^2}\right] = \frac{3\cdot z}{s}\cdot\frac{d\,\varrho}{d\,s} + z\,\cdot\frac{d^2\,\varrho}{d\,s^2}.$$

Es wäre nun weiter der erste Differentialquotient von  $\Delta$  nach x, y und z zu bilden:

$$\Delta = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}$$

$$= \frac{du}{dx} + \varrho + \frac{y^2}{g} \cdot \frac{d\varrho}{dg} + \varrho + \frac{z^2}{g} \cdot \frac{d\varrho}{dg}$$

$$\begin{split} \frac{d \underline{\mathcal{A}}}{d \, \mathbf{x}} &= \frac{d^2 \, \mathbf{u}}{d \, \mathbf{x}^2} \\ \frac{d \underline{\mathcal{A}}}{d \, \mathbf{y}} &= 2 \cdot \frac{d \, \varrho}{d \, \mathbf{s}} \cdot \frac{d \, \mathbf{s}}{d \, \mathbf{y}} + \, \mathbf{s} \cdot \frac{d^2 \, \varrho}{d \, \mathbf{s}^2} \cdot \frac{d \, \mathbf{s}}{d \, \mathbf{y}} + \frac{d \, \varrho}{d \, \mathbf{s}} \cdot \frac{d \, \mathbf{s}}{d \, \mathbf{y}} = 3 \cdot \frac{d \, \varrho}{d \, \mathbf{s}} \cdot \frac{\mathbf{y}}{\mathbf{s}} + \frac{d^2 \, \varrho}{d \, \mathbf{s}^2} \cdot \mathbf{y} \\ \frac{d \underline{\mathcal{A}}}{d \, \mathbf{z}} &= 2 \cdot \frac{d \, \varrho}{d \, \mathbf{s}} \cdot \frac{d \, \mathbf{s}}{d \, \mathbf{z}} + \, \mathbf{s} \cdot \frac{d^2 \, \varrho}{d \, \mathbf{s}^2} \cdot \frac{d \, \mathbf{s}}{d \, \mathbf{z}} + \frac{d \, \varrho}{d \, \mathbf{s}} \cdot \frac{d \, \mathbf{s}}{d \, \mathbf{z}} = 3 \cdot \frac{d \, \varrho}{d \, \mathbf{s}} \cdot \frac{\mathbf{z}}{\mathbf{s}} + \frac{d^2 \, \varrho}{d \, \mathbf{s}^2} \cdot \mathbf{z}. \end{split}$$

Wir kämen nun zur Deutung der für unseren Fall in Betracht kommenden fernwirkenden Kräfte. Auf die Trommelwand wirkt von aussen der Druck der Luft, welchen wir vernachlässigen, also gleich Null setzen wollen, und von innen die Centrifugalkraft K. Es wäre daher zu setzen:

$$X = 0$$
;  $Y = K \cdot \frac{y}{s}$  und  $Z = K \cdot \frac{z}{s}$ .

Die Gleichungen unter  $\Pi I$  nehmen daher die folgende Gestalt an:

$$(2 \mu + \lambda) \cdot \frac{d^2 u}{d x^2} = 0$$

$$(2 \mu + \lambda) \cdot \left(\frac{3}{s} \cdot \frac{d \varrho}{d s} + \frac{d^2 \varrho}{d s^2}\right) + \frac{K}{s} = 0$$

$$(2 \mu + \lambda) \cdot \left(\frac{3}{s} \cdot \frac{d \varrho}{d s} + \frac{d^2 \varrho}{d s^2}\right) + \frac{K}{s} = 0.$$

Bedenkt man, dass  $K = s^1 \cdot \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2$ . s, also  $\frac{K}{s} = s^1 \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2$  ist, wobei für unseren Fall  $e^1$  das spezifische Gewicht des Trommelmaterials, des Eisens, bedeutet, dass die zweite Gleichung mit der dritten zusammenfällt, und setzt man:

$$\frac{s' \cdot (2\pi)^2}{(2\mu + \lambda) \cdot t^2} = A, \quad . \quad V.$$

so wird aus den obigen Gleichungen

$$\frac{d^2 u}{d x^2} = 0$$

$$\frac{d^2 \varrho}{d s^2} + \frac{3}{s} \cdot \frac{d \varrho}{d s} + A = 0.$$
VI.

Diese beiden Gleichungen wären also zu integrieren.

Integration der Gleichungen unter VI: Die erste Gleichung giebt integriert: u = ax + m, wobei unter a und m Konstante zu verstehen sind. Da für x = 0 auch u = 0 werden muss, ergiebt sich m = 0 und man erhält:

In der zweiten Gleichung setzen wir  $\frac{d\,\varrho}{d\,s}=f,$  sodass sie die folgende Form annimmt:

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathbf{f}}{\mathrm{d}\,\mathbf{s}} + \frac{3}{\mathbf{s}}\,.\,\mathbf{f} + \mathbf{A} = \mathbf{o}.$$

Wenn wir weiter setzen  $f = x \cdot y$ , so wird  $\frac{df}{ds} = x \cdot \frac{dy}{ds} + y \cdot \frac{dx}{ds}$ , also:

$$\mathbf{x} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{y}}{\mathrm{d}\mathbf{s}} + \mathbf{y} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}\mathbf{s}} + \frac{3}{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{x} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{A} = 0, \text{ oder}$$

$$\mathbf{y} \left( \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}\mathbf{s}} + \frac{3}{\mathbf{s}} \mathbf{x} \right) + \left( \mathbf{x} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{y}}{\mathrm{d}\mathbf{s}} + \mathbf{A} \right) = 0.$$

Soll dieser letzten Gleichung Genüge geschehen, so muss werden:

1) 
$$\frac{dx}{ds} + \frac{3}{s}x = 0$$
 und 2)  $x \cdot \frac{dy}{ds} + A = 0$ .

Aus Gleichung 1 wird:  $\frac{dx}{x} = -3 \cdot \frac{ds}{s}$ , und wenn man integriert:

$$\int \frac{dx}{x} = -3 \int \frac{ds}{s} + C.$$

$$\log x = -3 \cdot \log s + \log C$$

$$x = \frac{C}{s^3}.$$

Setzt man diesen Wert von x in Gleichung 2 ein, so erhält man:

$$\frac{C}{s^3} \cdot \frac{dy}{ds} = -A$$

$$dy = -\frac{A \cdot s^3 ds}{C}, \text{ und durch Integration:}$$

$$y = -\frac{A}{4C} \cdot s^4 + C^1.$$

Hiernach ist  $x \cdot y = -\frac{A \cdot s}{4} + \frac{C \cdot C^1}{s^3}$ , oder, wenn man die Konstante C · C<sup>1</sup> mit b bezeichnet,  $x \cdot y = -\frac{A \cdot s}{4} + \frac{b}{s^3}$ . Da aber  $x \cdot y = f = \frac{d \cdot \varrho}{d \cdot s}$  ist, erhält man:

$$d\varrho = -\frac{As}{4} ds + \frac{b}{s^3} \cdot ds$$
 und

$$\varrho = -\frac{A}{4} \int s \cdot ds + b \cdot \int \frac{ds}{s^3}, \text{ oder}$$

$$\varrho = -\frac{A s^2}{8} - \frac{b}{2 s^3} + c.$$

Das Ergebnis der Integration der Gleichungen unter VI wäre somit:

3) 
$$u = ax$$
 and 4)  $\varrho = c - \frac{A \cdot s^2}{8} - \frac{b}{2s^3}$ ,

zwei Gleichungen, aus denen wir uns die inneren Verschiebungen u und  $\varrho$  nach der X-Axe und in der Richtung des Radius vector s für jeden Wert von x und s berechnen können, sobald uns die Werte der drei Konstanten a, b und c bekannt sind. Den Wert der Konstanten A kennen wir bereits; er ist durch Gleichung V S. 47 gegeben. Zur Bestimmung der drei erwähnten Konstanten dienen uns die Gleichungen unter IV, deren Betrachtung wir uns nun zunächst zuzuwenden hätten.

#### Adaptierung der Formeln unter VI für unseren besonderen Fall.

Für den von innen nach aussen gerichteten Druck, welchen die Flächeneinheit der inneren vertikalen Cylinderwand im Sinne des Radius vector s erleidet, müssen, wenn wir ihn p nennen, nach den Gleichungen unter IV die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

$$\overline{Y} = -p \cdot \frac{y}{r} = Yx \cdot \cos(n, x) + Yy \cdot \cos(n, y) + Yz \cdot \cos(n, z)$$
 und 
$$\overline{Z} = -p \cdot \frac{z}{r} = Zx \cdot \cos(n, x) + Zy \cdot \cos(n, y) + Zz \cdot \cos(n, z).$$

Für unseren Fall wird  $\cos (n, x) = \cos \frac{\pi}{2} = 0$ ;  $\cos (n, y) = \frac{y}{r}$  und  $\cos (n, z) = \frac{z}{r}$ , also:

- p . 
$$\frac{y}{r}$$
 = Yy .  $\frac{y}{r}$  + Yz .  $\frac{z}{r}$  und  
- p .  $\frac{z}{r}$  = Zy .  $\frac{y}{r}$  + Zz .  $\frac{z}{r}$ .

Aus den Gleichungen unter II ergiebt sich, wenn wir die für unseren Fall gefundenen Werte berücksichtigen:

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}\mathbf{y} &= 2\,\mu \cdot \frac{\mathrm{d}\,\mathbf{v}}{\mathrm{d}\,\mathbf{y}} + \lambda \cdot \mathbf{\Delta} = 2\,\mu \left( \varrho + \frac{\mathbf{y}^2}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\,\varrho}{\mathrm{d}\,\mathbf{s}} \right) + \lambda \left( \frac{\mathrm{d}\,\mathbf{u}}{\mathrm{d}\,\mathbf{x}} + 2\,\varrho + \mathbf{s} \cdot \frac{\mathrm{d}\,\varrho}{\mathrm{d}\,\mathbf{s}} \right) \text{ und} \\ \mathbf{Y}\mathbf{z} &= \mathbf{u} \left( \frac{\mathrm{d}\,\mathbf{w}}{\mathrm{d}\,\mathbf{y}} + \frac{\mathrm{d}\,\mathbf{v}}{\mathrm{d}\,\mathbf{z}} \right) = 2 \cdot \mu \cdot \frac{\mathbf{y} \cdot \mathbf{z}}{\mathbf{s}} \cdot \frac{\mathrm{d}\,\varrho}{\mathrm{d}\,\mathbf{s}}. \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in die erste Gleichung ein, so nimmt sie, da sich der Faktor  $\frac{y}{r}$  weghebt, die Form an:

— 
$$p = 2 \varrho (\mu + \lambda) + (2 \mu + \lambda) \cdot s \cdot \frac{d\varrho}{ds} + \lambda \cdot \frac{du}{dx}$$

Ganz denselben Wert finden wir, wenn wir in die zweite Gleichung die Werte von Zy und Zz einführen, indem sich nun der Faktor  $\frac{z}{r}$  weghebt. Beide Gleichungen reduzieren sich also auf eine, in der wir, weil es sich um den Druck auf die innere Cylinderwand handelt, s=r setzen müssen, nämlich:

$$- p = 2 \varrho (\mu + \lambda) + r (2 \mu + \lambda) \frac{d \varrho}{d s} + \lambda \cdot \frac{d u}{d x}; r \cdot \left(\frac{d \varrho}{d s}\right)_{s} = r.$$

In ganz analoger Weise erhalten wir für den Luftdruck, welchen die Flächeneinheit der äusseren Cylinderwand in einer dem Sinne des Radius vector entgegengesetzten Richtung erleidet, wenn wir ihm gleich Null setzen:

$$o = 2 \varrho (\mu + \lambda) + R (2 \mu + \lambda) \frac{d \varrho}{d s} + \lambda \cdot \frac{d u}{d x}; R \cdot \left(\frac{d \varrho}{d s}\right)_{s} = R$$

Für den Druck endlich, welcher auf die Flächeneinheit der Grund- und Deckfläche des Cylinders einwirkt, und den wir mit P¹ bezeichnen wollen, muss die erste der drei Gleichungen unter IV gelten, d. h. es muss sein:

$$\begin{aligned} &-\overline{X}=P^1=X\,x\,.\cos\left(n,\,x\right)+X\,y\,.\cos\left(n,\,y\right)+X\,z\,.\cos\left(n,\,z\right)\\ &\cos\left(n,\,x\right)=\cos\,o=1\,;\,\cos\left(n,\,y\right)=\cos\left(n,\,z\right)=\cos\frac{\pi}{2}=\,o,\,\,\mathrm{mithin}\,:\\ &P^1=X\,x=2\,\mu\,\frac{\mathrm{d}\,u}{\mathrm{d}\,x}+\lambda\,.\,\,\varDelta,\,\,\mathrm{oder}\\ &P^1=(2\,\mu+\lambda)\,.\,\frac{\mathrm{d}\,u}{\mathrm{d}\,x}+\lambda\,\left(2\,\varrho+s\,.\,\frac{\mathrm{d}\,\varrho}{\mathrm{d}\,s}\right). \end{aligned}$$

Wir hätten also zur Bestimmung unserer Integrationskonstanten die folgenden drei Gleichungen gefunden:

$$-p = 2\varrho (\mu + \lambda) + (2\mu + \lambda) r \cdot \left(\frac{d\varrho}{ds}\right)_{s} = r + \lambda \cdot \frac{du}{dx}$$

$$0 = 2\varrho (\mu + \lambda) + (2\mu + \lambda) \cdot R \cdot \left(\frac{d\varrho}{ds}\right)_{s} = R \pm \lambda \cdot \frac{du}{dx}$$

$$P^{1} = (2\mu + \lambda) \frac{du}{dx} + \lambda \cdot \left(2\varrho + s \cdot \frac{d\varrho}{ds}\right).$$

$$VII.$$

Bestimmung der Integrationskonstanten: Gleichung 4 giebt uns den Wert von  $\varrho$ , und aus ihr finden wir auch  $\frac{d\varrho}{ds} = -\frac{A \cdot s}{4} + \frac{b}{s^3}$ . Ferner ergiebt Gleichung 3:  $\frac{du}{dx} = a$ . Führt man diese Werte in die drei Gleichungen unter VII ein, so wird:

$$-p = 2 \circ (\mu + \lambda) + \lambda a + \frac{b \mu}{r^2} - \frac{A r^2}{4} (3 \mu + 2 \lambda)$$

$$\circ = 2 \circ (\mu + \lambda) + \lambda a + \frac{b \mu}{R^2} - \frac{A \cdot R^2}{4} (3 \mu + 2 \lambda)$$

$$P^1 = a (2 \mu + \lambda) + \lambda \left( 2 \circ - \frac{A s^2}{2} \right).$$
VIII.

Setzt man  $2c(\mu + \lambda) + \lambda a = m$ , so lassen sich die beiden ersten dieser Gleichungen schreiben:

$$-p = m + \frac{b \mu}{r^2} - \frac{A r^2}{4} (3 \mu + 2 \lambda) \text{ und}$$

$$0 = m + \frac{b \mu}{R^2} - \frac{A R^2}{4} (3 \mu + 2 \lambda). \text{ Hieraus folgt zunächst:}$$

$$5) b = -\frac{r^3 \cdot R^2}{\mu} \cdot \left[ \frac{p}{R^2 - r^2} + \frac{A}{4} (3 \mu + 2 \lambda) \right] \text{ und weiter}$$

$$6) m = \frac{A}{4} (R^2 + r^2) (3 \mu + 2 \lambda) + \frac{r^2 \cdot p}{R^2 - r^2}.$$

Die Gleichung 5 giebt uns den Wert der Konstanten b. Aus der Gleichung 6 für m -2 c  $(\mu + \lambda) + \lambda$  a und der Gleichung  $P^1 = a (2 \mu + \lambda) + \lambda \left(2 c - \frac{A \cdot s^2}{2}\right)$ , in welcher nur die Konstanten a und c vorkommen, können diese letzteren leicht gefunden werden. Wir verzichten auf die Auswerthung von a und c, da wir sie für unsere fernere Betrachtung nicht nötig haben.

## Kapitel VI. Aufstellung einer Formel für die Sicherheit der Trommel einer Milchcentrifuge.

Um zu untersuchen, nach welcher Richtung hin das Material der mit Milch gefüllten cylindrischen Eisentrommel während der Rotation am stärksten in Anspruch genommen wird, denken wir uns innerhalb der Masse des Cylindermantels durch einen Punkt mit dem Radius vector s drei aufeinander senkrecht stehende Ebenen derartig gelegt, dass deren Normale beziehungsweise durch die X-Axe, den Radius vector s und eine am Ende von s,

parallel mit der Ebene Z, Y errichtete Tangente dargestellt werden.

Die Druckkräfte, welche auf die Flächeneinheit dieser drei Ebenen wirken, bezeichnen wir mit — Xx, — Ss und — Tt, und erhalten nach den Gleichungen unter II

$$-\mathbf{X}\mathbf{x} = 2 \cdot \mu \cdot \frac{d\mathbf{u}}{d\mathbf{x}} + \lambda \cdot \Delta$$

$$-8\mathbf{s} = 2 \cdot \mu \cdot \frac{d(\mathbf{s} \cdot \mathbf{\varrho})}{d\mathbf{s}} + \lambda \Delta$$

$$-\mathbf{T}\mathbf{t} = 2\mu \mathbf{\varrho} + \lambda \Delta.$$

In Kapitel V bezeichneten wir die Änderungen, welche s erfährt, wenn sich x, y und z beziehungsweise um u, v und w änderten, mit s  $(1+\varrho)=s+s$ .  $\varrho$ . Die innere Verschiebung in der Richtung von s ist daher durch s .  $\varrho$  ausgedrückt, sodass dem Quotienten  $\frac{d \, v}{d \, y}$  in den Gleichungen unter II für unseren Fall der Quotient  $\frac{d \, (s \cdot \varrho)}{d \, s}$  entspricht. Bedenkt man, dass  $\frac{d \, (\varrho \cdot s)}{d \, s} = s \cdot \frac{d \, \varrho}{d \, s} + \varrho$ , ferner  $\varrho = c - \frac{A \, s^2}{8} - \frac{b}{2 \, s^2}$ , mithin  $\frac{d \, \varrho}{d \, s} = \frac{A \, s}{4} + \frac{b}{s^3}$ , und endlich  $\frac{d \, u}{d \, x} = a \, \text{ist}$ , und substituiert, so wird:  $- X \, x = a \, (2 \, \mu + \lambda) + \lambda \, \left(2 \, c - \frac{A \, s^2}{4}\right)$   $- S \, s = 2 \, c \, (\mu + \lambda) + \lambda \, a + \frac{b \, \mu}{s^2} - \frac{A \, s^2}{4} \, (3 \, \mu + 2 \, \lambda)$   $- T \, t = 2 \, c \, (\mu + \lambda) + \lambda \, a - \frac{b \, \mu}{s^2} - \frac{A \, s^2}{4} \, (\mu + 2 \, \lambda)$ .

Der Wert von — Xx ist identisch mit dem Werte von  $P^1$  der dritten Gleichung unter VIII. Ferner sind die Glieder  $2c(\mu + \lambda) + \lambda a = m$ . Setzt man die Werte von b und m aus den Gleichungen 5 und 6 hier ein, so ergiebt sich:

$$- Xx = P^{1}.$$

$$- Ss = \frac{A}{4} (3\mu + 2\lambda) \left[ R^{2} + r^{2} - s^{2} - \frac{r^{2} R^{2}}{s^{2}} \right] + \frac{p \cdot r^{2}}{R^{2} - r^{2}} \cdot \left( 1 - \frac{R^{2}}{s^{2}} \right)$$

$$- Tt = \frac{A}{4} \left[ (3\mu + 2\lambda) \left( R^{2} + r^{2} - s^{2} + \frac{r^{2} R^{2}}{s^{2}} \right) + 2\mu s^{2} \right]$$

$$+ \frac{p \cdot r^{2}}{R^{2} - r^{2}} \cdot \left( 1 + \frac{R^{2}}{s^{2}} \right)$$

Da wir uns über die Sicherheit der Centrifugentrommeln näher unterrichten wollen, interessiert uns von diesen drei Druckkräften diejenige am meisten, welche die grösste ist.

Die erste Gleichung lehrt uns, dass der in der Richtung der X-Axe auf die Flächeneinheit wirkende innere Druck gleich ist dem Drucke P<sup>1</sup>, welchen die Grund- oder Deckfläche des Cylinders auszuhalten hat.

Da nach hydrostatischen Gesetzen alle Flüssigkeitsteilchen innerhalb der Trommel in der Entfernung s vom Rotationscentrum dem gleichen Drucke ps auf die Flächeneinheit nach allen Richtungen hin ausgesetzt sein müssen, da ferner Grundund Deckfläche diesem Drucke vereint das Gleichgewicht halten, so muss der auf die Flächeneinheit der Grundfläche oder der Deckfläche in der Entfernung s von der Rotationsaxe wirkende Druck  $P^1$ s halb so gross sein, wie der Druck ps, welcher in horizontaler Richtung auf die Flächeneinheit zur Geltung kommt, d. h. es muss  $P^1$ s  $-\frac{1}{2}$  ps sein. Da diese Gleichung für alle Entfernungen von der Rotationsaxe gilt, so ergiebt sich auch

$$P^1 = \frac{1}{2} p.$$

Der Maximalwert, welchen der Druck auf die Flächeneinheit im Sinne der X-Axe nach der einen oder anderen Seite hin annehmen kann, ist demnach halb so gross, wie der auf die Flächeneinheit der inneren vertikalen Cylinderwand der eisernen Trommel im Sinne des Radius vector wirkende Druck.

Die zweite Gleichung giebt den inneren Druck, welchen die Teilchen der cylindrischen Trommelwand im Sinne des Radius vector s auszuhalten haben. Dieser Druck nimmt, wie man sieht, für s = r den Wert p, und für s = R den Wert o an, bewegt sich also zwischen o und p.

Die dritte Gleichung endlich giebt den inneren Druck im Sinne einer durch den betrachteten Punkt an den von ihm beschriebenen Kreis in der Rotationsebene gelegten Tangente. Zieht man von dem Werte — Tt den Wert — Ss ab, so ergiebt sich als Unterschied:

$$\frac{\rm A}{2} \left[ (3 \, \mu + 2 \, \lambda) \, \frac{\rm r^2 \, . \, R^2}{\rm s^2} + \mu \, . \, \rm s^3 \right] + 2 \, . \, \rm p \, . \, \frac{\rm r^2 \, . \, R^3}{(R^2 - r^2) \, . \, \rm s^3}.$$

Hieraus folgt, dass — Tt stets grösser ist, als — Ss, und daher auch als — Xx.

Durch den Tangentialdruck — Tt wird also die Festigkeit einer rotierenden, mit Milch gefüllten Trommel am meisten in Anspruch genommen, weshalb er uns für das von uns angestrebte Urteil über die Sicherheit der Centrifugen am meisten interessiert. Wir werden uns daher im Folgenden ausschliesslich mit dem Werte von — Tt beschäftigen, Dem Drucke, oder der inneren Spannung — Tt, welche den cylindrischen Mantel der gedachten Centrifuge in senkrechtem Risse auseinanderzureissen strebt, muss durch die absolute Festigkeit des Materiales der Trommel der erforderliche Widerstand geleistet werden.

Zunächst betrachten wir uns den Wert der kritischen inneren Spannung etwas näher:

$$- T t = \frac{A}{4} \left[ (3 \mu + 2 \lambda) \left( R^2 + r^2 - s^2 + \frac{r^2 \cdot R^2}{s^2} \right) + 2 \mu s^2 \right] + \frac{p \cdot r^2}{R^2 - r^2} \left( 1 + \frac{R^2}{s^2} \right).$$

Über die gegenseitigen Beziehungen der beiden Elasticitätskonstanten  $\mu$  und  $\lambda$ , namentlich darüber, ob wir für unseren Fall  $\lambda = 2 \mu$ , oder  $\lambda = \mu$  zu setzen hätten, kann nur auf Grund von Experimenten entschieden werden. Nehmen wir zunächst an, es sei  $\lambda = 2 \mu$ , dann wird:

$$- Tt = \frac{A \cdot \mu}{4} \left[ 7 \cdot \left( R^2 + r^2 + \frac{r^2 \cdot R^2}{s^2} \right) - 5 \cdot s^2 \right] + \frac{p \cdot r^2}{R^2 - r^2} \left( 1 + \frac{R^2}{s^2} \right).$$

Nach Gleichung V ist:

$$\mathbf{A} = \frac{\epsilon^1 \cdot (2\pi)^8}{(2\mu + \lambda) \cdot t^2} = \frac{\epsilon^1 (2\pi)^8}{4\mu t^2}$$

und nach Kapitel II:

$$p = \epsilon \cdot \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 \cdot \frac{r^2 - r_1^2}{2}.$$

Setzt man der Einfachheit wegen

$$s \cdot \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 = a$$
 und  $s^1 \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 = a^1$ , so wird 
$$A = \frac{a^1}{4\mu} \text{ und } p = a \cdot \frac{r^2 - r_1^2}{2}$$

Führt man diese Werte in unsere Gleichung ein, so nimmt sie die Form an:

7) — T t = 
$$\frac{a^1}{16} \left[ 7 \cdot \left( R^2 + r^2 + \frac{r^3 \cdot R^3}{s^3} \right) - 5 \cdot s^3 \right] + \frac{a}{2} \frac{r^2 \cdot (r^3 - r_1^2)}{R^3 - r^3} \left( 1 + \frac{R^2}{s^3} \right).$$

Selbstverständlich interessiert uns der Wert von — Tt nur für diejenigen Werte für s, welche zwischen s = r und s = R liegen.

Nennen wir die innere Spannung an der inneren Cylinderwand der Trommel, also wenn wir s = r setzen, - Tr, und die innere Spannung an der äusseren Cylinderwand, die wir für s = R erhalten, - T<sub>R</sub>, und setzen R<sup>2</sup> = r<sup>2</sup> + b, so wird:

$$- \operatorname{Tr} = \frac{a^{1}}{8} (8 r^{2} + b) + a \cdot \frac{r^{2} - r_{1}^{2}}{R^{2} - r^{2}} \cdot \frac{R^{2} + r^{2}}{2} + \frac{3}{4} a^{1} \cdot b \text{ und}$$

$$- \operatorname{T}_{R} = \frac{a^{1}}{8} (8 r^{2} + b) + a \cdot \frac{r^{2} - r_{1}^{2}}{R^{2} - r^{2}}.$$

Vergleicht man diese beiden Werte mit einander, so erkennt man sofort, dass die innere Spannung des Materials an der inneren Cylinderwand grösser ist, als an der äusseren.

Wir hätten nun noch zu untersuchen, ob die Funktion — Tt vielleicht an irgend einer Stelle ein Maximum oder Minimum aufweist. Zu dem Ende hätten wir den Wert von — Tt nach s zu differentiieren und den erhaltenen ersten Differentialquotienten gleich Null zn setzen. Thun wir dies, so wird

$$d \frac{(-Tt)}{ds} = -\frac{5}{8} a^1 \cdot s^4 - \frac{7}{8} a^1 \cdot r^2 \cdot R^2 - a \cdot r^2 \cdot R^2 \cdot \frac{r^2 - r_1^2}{R^2 - r^2} = 0.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$s^4 = -r^2$$
.  $R^2 \left( \frac{8}{5} \cdot \frac{s}{s^1} \cdot \frac{r^2 - r_1^2}{R^2 - r^2} + \frac{7}{5} \right)$ .

Der Wert von s' wird negativ, d. h. unmöglich, woraus folgt, dass die Funktion — Tt weder ein Maximum, noch ein Minimum hat, also durch eine beständig steigende Kurve dargestellt werden kann. Das Material der cylindrischen Centrifugentrommel unterliegt somit an der Innenwand der stärksten inneren Spannung, weshalb wir unsere weiteren Betrachtungen nur an die Formel

$$- \operatorname{Tr} = \frac{a^1}{8} (7 R^2 + r^3) + a \cdot \frac{r^3 - r_1^2}{R^2 - r^3} \cdot \frac{R^3 + r^3}{2}$$

knüpfen. Sie wurde unter der Voraussetzung, dass  $\lambda=2\,\mu$  ist,

gewonnen. Würden wir  $\lambda = \mu$  setzen, so würde sich ergeben  $- \operatorname{Tr} = \frac{a^1}{6} (5 \operatorname{R}^2 + r^2) + a \cdot \frac{r^2 - r_1^2}{\operatorname{R}^2 - r^2} \cdot \frac{\operatorname{R}^2 + r^2}{2}.$ 

· Ein annähernder Mittelwert, den wir nun kurzweg T nennen wollen, wäre:

8) 
$$T = \frac{a^1}{7} (6 R^2 + r^2) + a \cdot \frac{r^2 - r_1^2}{R^2 - r^2} \cdot \frac{R^2 + r^2}{2}$$

Bezeichnen wir die absolute Festigkeit des Trommelmateriales für die Flächeneinheit mit F und den Quotienten  $\frac{\mathbf{F}}{\mathbf{T}}$  mit S, so hätten wir für die Sicherheit der Trommel der gedachten Centrifuge:

$$S = \frac{F}{T}$$
.

Der Wert von F muss durch das Experiment bestimmt werden, und den Wert von T giebt unsere letzte Gleichung. Wir hätten somit unsere Aufgabe gelöst.

# Kapitel VII. Die Formel über die innere Spannung in der Trommelwand von Mitchcentrifugen.

Die für die innere Spannung T in der Trommelwand von Milchcentrifugen gefundene Formel ist:

$$T = \left(\frac{2\pi}{t}\right)^{2} \cdot \left[\frac{\varepsilon^{1}}{7} \left(6 R^{2} + r^{3}\right) + \frac{\varepsilon}{2} \cdot \frac{r^{2} - r_{1}^{2}}{R^{2} - r^{2}} \cdot \left(R^{2} + r^{3}\right)\right]$$

Die Spannung T bezieht sich auf die Masseneinheit g und das Kubikcentimeter. Wollen wir den Druck, oder die Spannung in Kilogrammen ausdrücken, so haben wir durch g. 1000 zu dividieren, so dass sich, wenn wir den Druck nach Gewicht mit D bezeichnen und  $t=\frac{60}{u}$  setzen, ergiebt:

$$D = \frac{(2\pi)^2 \cdot u^2 \cdot \varepsilon}{2 \cdot g \cdot 1000 \cdot 60^2} \cdot \left[ \frac{2 \cdot \varepsilon^1}{7 \cdot \varepsilon} \left( 6 R^2 + r^2 \right) + \frac{r^2 - r_1^2}{R^2 - r^2} \cdot \left( R^2 + r^2 \right) \right].$$

Setzt man g = 981 cm;  $\epsilon = 1.0312$  und  $\epsilon^1 = 7.7$ , berechnet den Wert des Faktors vor der eckigen Klammer und nennt ihn c, so wird.

9) D = c. u<sup>2</sup>. 
$$\left[2.133 \ (6 \ R^2 + r^2) + \frac{r^2 - r_1^2}{R^2 - r^2} \cdot (R^2 + r^2)\right];$$
  
 $\log c = 0.7607011 - 9.$ 

Schon früher<sup>1</sup>) fand ich auf Grund von allgemeinen, nicht auf die Elasticitätstheorie zurückgreifenden Betrachtungen, für die Sicherheit S der Trommeln von Milchcentrifugen:<sup>2</sup>)

$$S = \frac{F \cdot m}{D \cdot r} = \frac{F \cdot (R - r)}{D \cdot r}, \text{ woraus folgt: } D \cdot \frac{r}{R - r} = \frac{F}{S}.$$

Im Kapitel VI gelangten wir zur Formel:

$$8 = \frac{F}{T}$$
, worsus sich ergiebt:  $T = \frac{F}{S}$ .

In meiner früheren Betrachtung entsprach also dem Werte T der Ausdruck D.  $\frac{r}{R-r}$ . Setzt man  $D^1=D$ .  $\frac{r}{R-r}$  und führt den Wert von D ein, nämlich

D = d + d<sub>1</sub>, wobei d = F · 
$$(r^2 - r_1^2)$$
 ·  $u^2$ ; log F = 0.7 612 132 - 9  
und d<sub>1</sub> = F<sup>1</sup> ·  $\frac{R^4 - r^4}{r^2}$  ·  $u^2$ ; log F<sup>1</sup> = 0.3 329 943 - 8,

so wird, wenn man die Faktoren F und F<sup>1</sup> zusammenfasst und den Wert der hierdurch erhaltenen Konstanten c<sup>1</sup> nennt,

10) 
$$D^1 = c^1 \cdot u^2 \left[ 3.731 \frac{(R^2 + r^2) (R + r)}{r} + \frac{(r^3 - r_1^2) \cdot r}{R - r} \right];$$

$$\log c^1 = 0.7612132 - 9,$$

Die Formeln 9 und 10 unterscheiden sich nur wenig von einander. In der Praxis zeigen die Werte von R und r gewöhnlich relativ nur kleine Unterschiede. Setzt man mit Rücksicht hierauf in beiden Formeln innerhalb der eckigen Klammern in den Summengliedern R=r, also R+r=2r und  $R^2+r^2=2r^2$ , und beschränkt sich im numerischen Faktor auf ganze Zahlen, so gelangt man zu folgenden Näherungswerten:

$$D = c \cdot u^{2} \cdot r^{2} \left[ 15 + 2 \cdot \frac{r^{3} - r_{1}^{2}}{R^{2} - r^{2}} \right]$$
 und 
$$D^{1} = c^{1} \cdot u^{2} \cdot r^{2} \left[ 15 + 2 \cdot \frac{r^{2} - r_{1}^{2}}{R^{2} - r^{2}} \right].$$

Dividiert man, so wird  $\frac{D}{D^1} = \frac{c}{c^1}$ . Da aber c und  $c^1$ , wie man aus den zugehörigen Logarithmen sieht, nur wenig von einander abweichen, so ist sehr annähernd  $\frac{c}{c^1} = 1$ , mithin auch sehr annähernd  $\frac{D}{D^1} = 1$  oder  $D = D^1$ .

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. 1881, Bd. XXVI, S. 167 bis 189. — 2) l. c., S. 186.

Setzt man in Formel für D und für D1 z. B.:

Die früher von mir aufgestellte Formel gab also annähernd richtige Werte.

Mit der mechanischen Theorie der Milchcentrifugen beschäftigt sich auch Professor G. Morosini in einer Abhandlung, welche sich in den Berichten des Königlich Lombardischen Instituts für Wissenschaft und Litteratur¹) findet. Morosini giebt unter anderem auch die Ableitung für den auf die Flächeneinheit des cylindrischen Trommelmantels einer mit Milch gefüllten, rotierenden Centrifuge einerseits durch das Milchgewicht, andererseits durch das Gewicht der Trommelwand ausgeübten Druckes.

Morosini nennt den innern und äusseren Halbmesser des rotierenden Milchringes beziehungsweise  $\mathbf{r}_0$  und  $\mathbf{r}$  und betrachtet einen Flüssigkeitssektor von der Höhe a und der durch die äussere Bogenlänge s gegebenen Breite. Ein inneres Element dieses Sektors in der Entfernung  $\varrho$  von der Rotationsaxe und von der Dicke d $\varrho$  hat dann das Volumen a .  $\varepsilon$  .  $\frac{\varrho}{\mathbf{r}}$  d $\varrho$ . Das Gewicht p dieses Flüssigkeitselementes ist, wenn man von dem Meter als Längeneinheit ausgeht und 1000 .  $\delta$  das Gewicht eines Kubikmeters der Flüssigkeit in Kilogrammen bedeutet:  $\mathbf{p} = \mathbf{a} \cdot \varepsilon$  .  $\frac{\varrho}{\mathbf{r}}$  . d $\varrho$  .  $\frac{1000 \cdot \delta}{\mathbf{g}}$  . Morosini spricht nun von dem durch die Centrifugalkraft dieses Elementes ausgeübten Druck df und giebt ihn bei n Umläufen des Flüssigkeitselements in der Minute wie folgt an :

$$df = a \cdot \epsilon \cdot \frac{\ell}{r} d\varrho \frac{1000 \cdot \delta}{g} \cdot \frac{v^2}{\varrho} = \frac{1000 \cdot \delta}{9} \left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 n^2 \cdot a \cdot \frac{\epsilon}{r} \cdot \varrho^2 \cdot d\varrho,$$
oder, wenn man setzt:

$$b = \frac{1000}{g} \cdot \left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 \cdot \delta \cdot n^2 = 1.117 \cdot \delta n^3,$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Teoria meccanica della scrematrici. Nota del prof. G. Morosini. Rendiconti del Reale Instituto Lombardo di Scienze e lettere, Serie II, Vol. XVIII; Fasc. XI—XII. Pisa 1885, p. 584—598.

wobei g = 9.81 m angenommen ist:

11) 
$$df = b \cdot a \cdot \frac{s}{r} \varrho^2 \cdot d\varrho$$
.

Diese Formel ist es, welche Morosini an dem bezeichneten Orte S. 596 unter No. 24 anführt. Der Druck, welchen die Centrifugalkraft des bestrachteten Flüssigkeitselements ausübt, ist aber nicht gegeben durch b.a.  $\frac{s}{r} e^2 \cdot d e$ , sondern vielmehr durch

$$\frac{b \cdot a \cdot \frac{s}{r} \cdot \varrho^{2} \cdot d\varrho}{a \cdot \frac{s}{r} \cdot \varrho} = b \cdot \varrho \cdot d\varrho.$$

MOROSINI Versäumt es, den Druck vor der Integration zwischen  $\varrho = r_0$  und  $\varrho = r$  nach den Vorschriften der Hydrostatik auf die Flächeneinheit zu beziehen, und macht den Fehler, sofort zu integrieren, wodurch er findet:

$$f = b \cdot \frac{a \cdot \epsilon}{3 \cdot r} (r^3 - r_0^8).$$

Weiter setzt er, um nun den Druck F auf die Flächeneinheit zu erhalten, einfach a -1 und  $\varepsilon$  -1, bezeichnet dann mit s -r  $-r_0$  die Dicke der Milchschichte und erhält:

$$F = 0.372 \cdot d \cdot n^2 \cdot r \cdot s \left(1 + \frac{r_0}{r} + \frac{r_0^2}{r^2}\right)$$

Dieser Wert von F giebt nicht das, was er geben soll, nämlich den Druck der Milch auf die Flächeneinheit der inneren cylindrischen Wand der Centrifugentrommel, er ist also falsch. Versuchte man es z. B. nach dem von Morosini eingeschlagenen Verfahren, den Druck einer Flüssigkeit auf den Boden eines beliebig geformten Gefässes zu berechnen, so würde man finden, dass dieser Druck von dem Gewichte der in dem Gefässe vorhandenen Flüssigkeitsmenge abhängt, was bekanntlich nicht zutrifft.

Den Druck, welchem die Flächeneinheit der inneren Cylinderwand der rotierenden Trommel unter der Wirkung des Gewichtes des Trommelmaterials ausgesetzt ist, findet Morosini in analoger Weise, "in modo analogo," wie er sagt. Er nennt ihn  $F_1$  und bezeichnet mit  $r_1$  den äusseren Halbmesser der cylindrischen Trommelwand, mit  $s_1$  die Dicke dieser Wand und

mit  $\delta_1$  das spezifische Gewicht des Trommelmaterials. Der Wert von  $F_1$  wird:

$$F_1 = 0.372 \cdot \delta_1 \cdot n^2 \cdot r \cdot s_1 \cdot \left(1 + \frac{r_1}{r} + \frac{r_1^2}{r^2}\right)$$

Auch diese Formel ist unbrauchbar. Die Art und Weise ihrer Ableitung erscheint zwar als inch bet einfach und bequem, ist aber wissenschaftlich unhaltbar, da sie nicht, wie dies der Fall sein müsste, von den Principien der Elasticitätstheorie ausgeht.

Wenn wir den Fehler Mobosini's korrigieren wollen, müssen wir zur Gleichnng 11 zurückkehren. Der Druck df wirkt auf die Fläche a.  $\frac{\varepsilon}{r}$ .  $\varrho$ , sodass man für den Druck dF auf die Flächeneinheit in der Entfernung  $\varrho$  von der Rotationsaxe findet:

$$dF = b \cdot \rho \cdot d\rho$$
.

Für den Gesamtdruck der Milch auf die Flächeneinheit der inneren Cylinderwand der Trommel ergiebt sich:

$$F = \frac{b}{2} \; (r^2 - r_0^2) = \frac{1000 \cdot \delta}{g} \left( \frac{2 \, \pi \, n}{60} \right)^2 (r^2 - r_0^2).$$

Wenn man s statt d, r<sub>1</sub> statt r<sub>0</sub>, r<sub>2</sub> statt r, u statt n und D statt F schreibt, und wenn man ferner vom Centimeter als Längeneinheit ausgeht und den Druck in kg haben will, nimmt die Formel die folgende Gestalt an:

$$D = \frac{\epsilon \cdot \pi^2}{18 \cdot 10^5 \cdot g} \cdot u^2 \cdot (r_2^2 - r_1^2),$$

eine Formel, welche identisch ist mit der im Kapitel II S. 39 aufgestellten.

Ich hätte keine Veranlassung gehabt, mich hier mit Morosini's Abhandlung zu beschäftigen und die erwähnten Fehler richtig zu stellen, hätte es auch gewiss unterlassen, wenn sich nicht eine deutsche Maschinenfabrik mir gegenüber auf die Morosini'schen Formeln berufen hätte. Da sie in den Kreisen deutscher Interessenten nicht unbekannt geblieben sind, konnte ich sie unmöglich mit Stillschweigen übergehen.

Wir kehren nochmals zurück zu der am Anfang dieses Kapitels aufgestellten Formel:

$$T = \left(\frac{2\,\pi}{t}\right)^2 \cdot \left[\frac{\varepsilon^1}{7}\,\left(6\,R^2 + r^2\right) + \varepsilon\,\cdot\,\frac{r^2 - r_1^2}{R^2 - r^2}\,\cdot\,\frac{R^2 + r^2}{2}\right].$$

Diese Formel wird nur wenig, und nicht wesentlich alteriert, wenn wir  $(6 R^2 + r^2) - 7 \cdot R^2$  und  $(R^2 + r^2) - 2 R^2$  setzen. Wie schon erwähnt, ist in der Praxis der Unterschied zwischen R und r stets relativ nur klein. Es lässt sich dann die Formel wie folgt schreiben:

12) 
$$T = \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 s^1$$
.  $R^2 \left[1 + \frac{s(r^2 - r_1^2)}{s^1(R^2 - r^2)}\right]$ .

Der Bruch innerhalb der Klammer stellt das Verhältnis der Gewichte der Milch und des cylindrischen Trommelmantels dar. Nennen wir ersteres M und letzteres E, so wird:

13) 
$$T = \left(\frac{2\pi}{60}\right)^2$$
,  $\epsilon^1$ ,  $u^2$ ,  $R^2$ ,  $\left[1 + \frac{M}{E}\right]$ .

Hiernach ist die innere Spannung proportional dem Quadrate der Drehgeschwindigkeit u und dem Quadrate des lichten Halbmessers der Centrifugentrommel, wenn  $\frac{M}{E}$  einen gleichbleibenden Wert behält; ferner wächst sie unter sonst gleichbleibenden Bedingungen mit wachsendem M und abnehmendem E. Nehmen wir das kg zur Gewichts- und das Centimeter zur Masseinheit, und bezeichnen die innere Spannung unter diesen Annahmen wieder mit D, so wird:

$$D = \gamma \cdot u^{2} \cdot R^{2} \left[ 1 + \frac{\epsilon (r^{2} - r_{1}^{2})}{\epsilon^{1} (R^{2} - r^{2})} \right], \text{ wobei log } \gamma = 0.9348789 - 8.$$

Setzt man hier wieder, wie im obigen Beispiel:

$$s = 1.0312$$
  $u = 4000$   $r = 19.08$  cm  $s^1 = 7.7$   $R = 19.68$  cm  $r_1 = 13.10$  cm,

so wird, wenn man ausrechnet, D = 1124.4, während die genaue Formel 1102.1 kg ergab.

Unter den von uns gemachten Voraussetzungen gilt also für die innere in tangentialer Richtung wirkende Spannung an der inneren Wandfläche einer cylindrischen, mit Milch beschickten, rotierenden Centrifugentrommel ganz allgemein die Gleichung:

14) D = c · u<sup>2</sup> 
$$\left[ 2.133 (6 \cdot R^2 + r^3) + \frac{r^2 - r_1^2}{R^2 - r^2} (R^2 + r^2) \right];$$

$$\log c = 0.7607011 - 9,$$

oder annähernd:

$$D = \gamma \cdot u^2 \cdot R^2 \left[ 1 + \frac{\varepsilon \left( r^2 - r_1^2 \right)}{\varepsilon^1 \left( R^2 - r^2 \right)} \right]; \log \gamma = 0.9348789 - 8.$$

Bei der Berechnung von c und  $\gamma$  wurde angenommen:

Das specifische Gewicht der Milch  $\varepsilon = 1.0312$ .

Das specifische Gewicht des Trommelmaterials  $\varepsilon^1 = 7.7$ .

Die Beschleunigung der Schwerkraft g = 981 cm.

Es bedeutet:

u die Zahl der Trommelumläufe in der Minute,

r, den inneren Radius des Milchringes,

r den inneren Radius der Trommelwand,

R den äusseren Radius der Trommelwand.

Die Formel giebt die innere Spannung ausgedrückt in Kilogrammen und auf das Quadratcentimeter.

Die in der Formel vorkommenden konstanten Zahlenwerte sind auch unter der Voraussetzung gewonnen, dass der Elasticitätskonstanten  $\mu$  ein Wert zwischen  $\mu=\lambda$  und  $\mu=2$ .  $\lambda$  entspricht. Durch exakte experimentelle Feststellung der Beziehungen zwischen  $\mu$  und  $\lambda$  würden sich die erwähnten Zahlenwerte wahrscheinlich ändern, jedoch nur in sehr geringem Masse.

Unsere Formel gilt für eine um eine vertikale Axe rotierende cylindrische, oben und unten durch einen horizontalen Deckel geschlossene Centrifugentrommel. Der Versuch, die innere Spannung auch für eine kugelförmige Trommel, und dann weiter für eine Trommel von elliptischem Vertikaldurchschnitt auf Grund der Elasticitätstheorie exakt und allgemein abzuleiten, führte durch die grosse Kompliziertheit der Funktionen, mit welchen hätte operiert werden müssen, zu sehr erheblichen, möglicherweise zu unüberwindlichen analytischen Schwierigkeiten, und musste daher vorläufig aufgegeben werden.

Die Vermutung, dass sich die Formel für D doch wohl auch auf zwiebelförmige Centrifugentrommeln, wie sie z. B. der Separator von De Laval besitzt, anwenden lasse, liegt nahe, und man könnte versuchen, sie durch folgende Überlegung zu stützen:

Unzweifelhaft liegt bei der Benützung einer zwiebelförmigen Trommel das Maximum der inneren Spannung in derjenigen Horizontalebene, für welche der von der Rotationsaxe zur inneren Trommelwand gezogene Radius vektor sein Maximum erreicht. Nun kann man sich aus der Trommel durch zwei Horizontalebenen den Ring herausgeschnitten denken, in welchem das Maximum der inneren Spannung liegt, und ihn so dünn wählen, dass man unbedenklich seine Wandungen als cylindrisch aufzufassen und somit zur Berechnung der inneren Spannung unsere Formel in Anwendung zu bringen berechtigt wäre.

Die auf Grund einer solchen Überlegung durchgeführte Berechnung würde aber nicht die thatsächlich an der weitesten Stelle der zwiebelförmigen Trommel herrschende innere Spannung, sondern einen zu hohen, und daher für die Sicherheit S einen zu niederen Wert geben, da die Widerstandskraft in dem betrachteten Ring durch die beiderseits angelagerten, nach oben und unten einwärts gekrümmten Teile der Wandung erhöht wird.

Handelt es sich nicht um die absolute Feststellung der inneren Spannung, sondern nur um die Beurteilung der Frage, ob die Benutzung einer Centrifuge, sofern eine Sprengung der Trommel in Betracht kommt, gefährlich ist, so lässt sich hierfür obige Formel allerdings auch verwerten. Findet man z. B. die Sicherheit an der weitesten Stelle der Formel als genügend, d. h. ergiebt die Formel für S eine Zahl zwischen 3,5 und 4, also einen Wert, welcher befriedigen würde, auch wenn die innere Spannung in der That so gross wäre, als man sie fand, so könnte man mit um so grösserer Zuversicht erklären, dass eine Sprengung der Trommel nicht zu befürchten wäre.

## Kapitel VIII. Weitere Untersuchung der gewonnenen Formel.

Wir hätten nun noch zu untersuchen, wie sich die innere Spannung in der Wand einer mit Milch beschickten, rotierenden, cylindrischen Centrifugentrommel bei wechselnder Dicke der Trommelwand verhält, ob sie der wachsenden und abnehmenden Dicke proportional ebenfalls wächst und abnimmt, oder ob sie vielleicht für eine bestimmte Dicke einen Maximal- oder Minimalwert erreicht. Um diese Frage zu entscheiden, müssen wir unsere Formel als eine Funktion der Dicke "ö" der Trommelwand auffassen. Die Formel für die innere Spannung ist:

$$D = o \cdot u^2 \cdot \left[ 2.133 \left( 6 \cdot R^2 + r^2 \right) + \frac{r^2 - r_1^2}{R^2 - r^2} \left( R^2 + r^2 \right) \right].$$

Setzt man  $R = \delta + r$  und schafft c.  $u^2$  auf die linke Seite, so ergiebt sich:

$$\frac{D}{c \cdot u^2} = 14.931 \cdot r^2 + 12.798 \cdot \delta \cdot (2 r + \delta) + (r^2 - r_1^2) \left[ \frac{2 \cdot r^2}{\delta \cdot (2 r + \delta)} + 1 \right].$$

Um den Ausdruck rechts etwas bequemer zu gestalten, führen wir 3 als Funktion einer neuen Variabeln x ein, indem wir setzen:

15) 
$$\delta = \sqrt{x + r^2} - r$$
.

Wie man sieht, wächst und nimmt  $\delta$  ab, wenn x wächst und abnimmt, und für x = 0 wird auch  $\delta = 0$ . Aus Gleichung 15 ergiebt sich:

16) 
$$x = \delta (2 r + \delta)$$
,

und wenn man oben einsetzt:

$$\frac{D}{c \cdot u^2} = 14.931 \cdot r^2 + 12.798 \cdot x + (r^2 - r_1^2) \left( \frac{2 r^2}{x} + 1 \right).$$

Differentiiert man nach x und setzt den erhaltenen ersten Differentialquotienten gleich Null, so wird:

17) 12.798 — 
$$(r^2 - r_1^2) \cdot \frac{2 r^2}{x} = 0$$
,

und hieraus, da nur der positive Wert von x Sinn haben kann, weiter:

$$x = \frac{r \cdot \sqrt{r^2 - r_1^2}}{2.5296}.$$

Da der zweite Differentialcoeffizient der Funktion D nach x positiv wird, so weist die Funktion für den soeben gefundenen Wert von x ein Minimum auf. Setzt man den Wert von x in Gleichung 16 ein und entwickelt nach &, so findet man:

18) 
$$\delta = r \cdot \left[ \sqrt{1 + 0.395 \cdot \sqrt{1 - \frac{r_1^2}{r^3}}} - 1 \right].$$

Diese letzte Gleichung enthält die Relationen zwischen ð, r und r1, welchen genügt werden muss, wenn die innere Spannung D ein Minimum werden soll. Für  $r_1 = 13.10$  und r = 19.08 cm wird z. B.

19) 
$$\delta = 2.569$$
 cm.

Setzt man u = 4000 und rechnet aus, so erhält man:

bei  $\delta = 0.600$  cm für die innere Spannung D = 1102 kg

$$^{"}$$
,  $\delta = 9.813$   $^{"}$   $^{"}$   $^{"}$   $^{"}$   $^{"}$   $^{"}$   $^{"}$  D = 1102  $^{"}$ 

Wenn unter sonst gleichbleibenden Nebenumständen der Wert von & von 0.60 cm auf 2.57 cm, also um mehr als das Vierfache wächst, geht die innere Spannung um 1102-766 = 336 kg, also um 31% zurück, und hebt sich dann, wenn der Wert von  $\delta$  weiter knapp um das Vierfache zunimmt, wieder auf denselben Wert, welchen sie für  $\delta = 0.60$  cm besass.

Begnügt man sich mit einem Näherungswerte, so kann man den Ausdruck für  $\delta$  viel einfacher gestalten, als er sich in Gleichung 18 darstellt. Soll der Wert von D sein Minimum erreichen, so muss der Gleichung 17 genügt werden, oder es muss sein, wenn man 12.798 — a und für x seinen Wert aus Gleichung 16 einsetzt:

$$a = (r^{2} - r_{1}^{2}) \cdot \frac{2 \cdot r^{2}}{d^{2} (2 r + d)^{2}}, \text{ oder }$$

$$d^{2} \left(1 + \frac{d}{2 \cdot r}\right)^{2} = \frac{r^{2} - r_{1}^{2}}{2 \cdot a}.$$

Wenn man links in der Klammer in Anbetracht des Umstandes, dass  $\delta$  im Vergleiche mit r klein ist, den Ausdruck  $\frac{\delta}{2 \cdot r}$  vernachlässigt, so ergiebt sich zunächst:

$$\delta = \sqrt{\frac{r^2 - r_1^2}{2 a}},$$

und wenn man weiter 2 a = 25.596 rund zu 25 annimmt:

20) 
$$\delta = \frac{1}{5} \sqrt{r^2 - r_1^2}$$
 und  
21)  $r_1 = \sqrt{r^2 - 25 \cdot \delta^2}$ .

Für  $r_1 = 13.10$  und r = 19.08 cm ergiebt die Gleichung 20 den Wert  $\delta = 2.69$  cm, während sich der genaue Wert nach Gleichung 19 auf  $\delta = 2.57$  cm stellt.

Bei dem Bau von Milchcentrifugen wird man stets darauf ausgehen, die Centrifugentrommeln nicht zu schwerfällig zu gestalten, und mit Rücksicht hierauf bestrebt sein, die Dicke der Trommelwand so weit, wie dies nur irgend thunlich ist, zu verringern. Will man bei einem Minimum der inneren Spannung arbeiten, um eine möglichst hohe Drehgeschwindigkeit anwenden zu können und dadurch eine möglichst ausgiebige Wirkung der Centrifugalkraft auf die Milch, eine möglichst weitgehende Entrahmung, zu erreichen, so muss man der Gleichung 21:

$$\mathbf{r}_1 = \sqrt{\mathbf{r}^2 - 25 \cdot \mathbf{d}^2}$$

Genüge leisten. Würde man den Wert für  $\delta$  klein wählen, so würde sich der Wert für  $r_1$  nur wenig von dem Werte r unterscheiden, d. h. es würde die Milchschichte in der Trommel nur eine ganz dünne sein dürfen. Man müsste also, um die in der

Stunde zur Entrahmung gelangende Milchmenge nicht zu verkleinern, die Milch entsprechend rascher durch die Trommel fliessen lassen, und es fragte sich, ob dabei der Grad der Entrahmung der gleiche bliebe. Unmöglich wäre dies vielleicht nicht, da einerseits die erhöhte Drehgeschwindigkeit, welche in Anwendung kommen könnte, und andrerseits die geringe Dicke der Milchschichte günstig auf den Verlauf der Entrahmung einwirkt.

Es wäre nun Sache derjenigen, welche sich mit der Konstruktion und dem Bau von Centrifugen beschäftigen, eingehend. zu erwägen, ob und inwieweit sich etwa aus den aufgestellten Relationen Vorteile für die Praxis ziehen lassen. Dem Bestreben, die Leistungsfähigkeit der Centrifugen thunlichst zu steigern, stehen vier verschiedene Wege offen: 1. die Erhöhung der Drehgeschwindigkeit der Trommel, 2. die Vergrösserung des Trommelhalbmessers, 3. die Verminderung der Dicke der Milchschichte und 4. die thunlichste Verringerung von Kraftverlusten. Über die Wirkung, welche die Verfolgung des dritten Weges erwarten lässt, fehlt es uns bis jetzt an Erfahrungen noch vollständig. Der zweite Weg bietet wenig Aussicht auf guten Erfolg, da er sehr bald zu erheblichen Schwierigkeiten technischer Art führt. Dagegen verspricht die Steigerung der Drehgeschwindigkeit der Trommel, namentlich aber die Verringerung von Kraftverlusten, vorzügliche Erfolge. Wie man es einzurichten hat, um für jede cylindrische Centrifugentrommel das zulässige Maximum der Drehgeschwindigkeit in Anwendung bringen zu können, lehren uns unsere Formeln.

Bisher knüpften wir unsere Beispiele für die praktische Anwendung der Formeln an eine cylindrische Centrifugentrommel, für welche war:

$$u = 4000$$
  $r = 19.08$  cm  $R = 19.68$  cm  $r_1 = 13.10$  cm.

Nehmen wir an, wir wären imstande mit dieser Centrifugentrommel 300 kg Milch in der Stunde dergestalt zu entrahmen, dass die erhaltene Magermilch einen Fettgehalt von  $0.25\,^{\circ}/_{o}$  aufweist.

Würden wir die Trommel stärker bauen und R=21.65 cm machen, sodass  $R-r=\delta=21.65-19.08=2.57$  cm würde, also den Wert annähme, für welchen die innere Spannung ihr Minimum erreicht, so würde unsere Formel für D ergeben:

$$D = c \cdot u_1^2 \cdot 8306.2 = 766 \text{ kg}$$

Hätte man die absolute Festigkeit des Eisens der Trommel für das Quadratcentimeter zu 4000 kg gefunden und wollte eine vierfache Sicherheit haben, so dürfte D = 1000 kg werden. Es würde sich also ergeben:

1000 — c. 
$$u_1^2$$
. 8306.2, und hieraus  $u_1 = \frac{1}{\sqrt{c \cdot 8.3}} = 4570$ .

Wir könnten nun die Drehgeschwindigkeit von 4000 auf 4570 Umgänge in der Minute erhöhen. Nach einer von mir auf empirischem Wege gefundenen Formel gilt für eine und dieselbe Centrifuge bei gleichbleibendem Fettgehalte der Magermilch, wenn man die in der Stunde entrahmten Milchmengen M und M<sub>1</sub> und die entsprechenden Drehgeschwindigkeiten u und u, nennt, die Relation

$$\frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M}} = \frac{u_1^2}{u^2}.$$
 Hieraus folgt:  $M_1 = M$ ,  $\frac{u_1^4}{u^4} = 300$ ,  $\left[\frac{4570}{4000}\right]^2 = 511$  kg.

Demnach könnten wir nun statt 300 reichlich 500 kg Milch in der Stunde bei gleichem Fettgehalte der Magermilch entrahmen.

Dabei darf freilich nicht übersehen werden, dass diese Steigerung der Leistungsfähigkeit mit einem erhöhten Kraftaufwande, also mit einem grösseren Kohlenverbrauche für die treibende Dampfmaschine, oder, was dasselbe sagen will, mit einer Erhöhung der Betriebskosten erkauft werden müsste, und es fragt sich, ob dies rentabel wäre.

Wenn man bei dem Bau von Centrifugen einerseits bestrebt sein muss, die Leistung in Bezug auf Entrahmung der Milch möglichst günstig zu gestalten, so muss man auf der anderen Seite auch die Betriebskosten thunlichst zu beschränken Dieser letzteren Forderung wird man dadurch genügen, dass man einerseits durch passende Bemessung des Trommelgewichtes die für Bewegung der mit Milch beschickten Centrifuge erforderliche Kraft möglichst zu verringern und andrerseits alle Kraftverluste auf ein thunlichst geringes Mass zurückzuführen sucht. Die unvermeidlichen Verluste lassen sich aber nicht nur durch gute mechanische Einrichtungen für den Antrieb, sondern auch durch zweckmässige Anordnungen im Innern der Centrifugentrommel und durch eine mit möglichst wenig Kraftverlust verbundene Art der Entfernung von Rahm und Magermilch aus der Trommel erheblich beschränken. Was diesen zweiten Punkt betrifft, so sei hier nur darauf hingewiesen, dass von der aufzuwendenden Kraft ein um so grösserer Anteil für die Entrahmung der Milch zur Ausnützung gelangt, in je vollkommenerem Masse man es dahin zu bringen weiss, dass die in die rotierende Trommel einströmende Milch nicht sofort, sondern allmählich das Maximum der erreichbaren Geschwindigkeit der Trommel gewinnt, und dass Rahm sowohl, als auch Magermilch, die Trommel ohne erheblichen Widerstand verlassen. Zum Schluss möchte ich noch mit wenigen Worten auf die oben erwähnte, früher von mir abgeleitete empirische Formel zurückkommen.

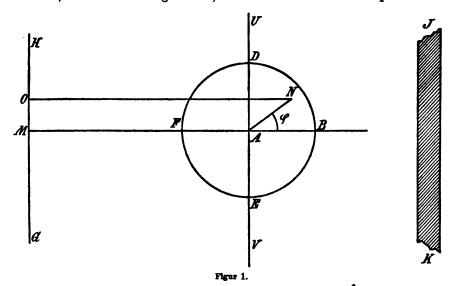
Als ich im Jahre 1877 mit den Milchcentrifugen zu experimentieren anfing, stellte sich bei näherer Betrachtung der genauen Beobachtungszahlen und der Ergebnisse der Fettbestimmungen in der erhaltenen Magermilch alsbald heraus, dass ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen dem procentischen Fettgehalt f der Magermilch einerseits und der Drehgeschwindigkeit u der Trommel, der in der Stunde entrahmten Milchmenge M und der Temperatur t der in die Trommel einströmenden Milch andrerseits bestand. Auf Grund von ausgedehnten Berechnungen mit dem Zahlenmateriale einer grossen Menge von Einzelversuchen gelang es mir, zu ermitteln, dass sich der Fettgehalt der Magermilch beim Arbeiten mit jeder Centrifuge älterer Konstruktion durch folgende Formel berechnen lässt:  $f = \frac{c \cdot \sqrt{M}}{v^2} \cdot 1.035^{40-t},$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bericht über die Wirksamkeit der milchwirtschaftlichen Versuchs-Station Raden im Jahre 1880, Rostock 1881 bei J. G. TIEDEMANN, S. 23.

die Werte von t, welche zwischen 13 und 40° C. liegen, sehr genau durch Rechnung finden. Der Wert von M muss dabei in Kilogrammen gegeben sein. Für den Separator von De Laval älterer Konstruktion galt z. B. für den konstanten Faktor der Wert c = 363860.

## Kapitel IX. Die Schälrohre der Centrifuge von Burmeister und Wain als Steigrohre.

Bekanntlich werden bei der Centrifuge von Burmeister und WAIN Rahm und Magermilch mit Hilfe von beiderseits offenen Schälrohren, welche mit scharfen, stählenen, 4 mm im Durchmesser haltenden Schälringen versehen sind, aus der Centrifugentrommel herausbefördert. Befestigt man am hinteren Ende dieser Schälrohre Steigröhren, so steigt in diesen die unter hohem Drucke durch die Schälringe eintretende Flüssigkeit, Rahm oder Magermilch, zu ansehnlicher Höhe empor.



Wir wollen das Magermilchrohr in's Auge fassen und uns die Frage zu beantworten suchen, bis zu welcher Höhe, senkrecht vom Mittelpunkte des Schälringes aus gemessen, abgesehen von der entstehenden höchst bedeutenden Reibung und ohne Rüchsicht auf die in das Schälrohr mit hineingerissene Luft, die Magermilch, unter bestimmten Umständen in einem Steigrohre von unendlicher Länge, welches wir uns vom Ende des wagrechten Schälrohres aus in die Höhe gehend denken, emporgetrieben wird.

In vorstehender Figur bedeute HG die Rotationsaxe der Centrifugentrommel, UV einen Vertikalschnitt der inneren Wand des rotierenden Milchringes, JK einen Vertikalschnitt der Trommelwand und der Kreis EBDF die kreisförmige Stahlschneide des Schälringes. Wir denken uns, dass diese in der betrachteten Vertikalebene liege und genau bis zur Hälfte in den Milchring eintauche. Durch den Mittelpunkt A des Schälringes ist eine Senkrechte zu HG gelegt, welche den Ring in B und F, und HG in M schneidet. Wenn wir den Halbmesser der inneren Wand des Milchringes mit  $r_1$  und den Durchmesser des Schälringes mit  $\delta$  bezeichnen, so ist:

$$MA = r_1$$
, and  $AF = AB = \frac{\delta}{2}$ .

Wir knüpfen unsere Betrachtung an ein im Bereiche des Schälringes liegendes Milchteilchen N, dessen senkrechte Entfernung von der Rotationsaxe r sei, und verlegen in den Mittelpunkt A des Schälringes den Ursprung eines Systems von Polarkoordinaten. Ziehen wir N A und nennen den Radius vector von N, sowie den Winkel, welchen dieser mit M B bildet, beziehungsweise  $\varrho$  und  $\varphi$ , so wird:

$$ON = r$$
;  $AN = \varrho$  und  $\angle NAB = \varphi$ .

Endlich bezeichnen wir mit

s die Dichtigkeit der Magermilch,

g die Beschleunigung der Schwerkraft.

H die Höhe, bis zu welcher die Magermilch im Steigrohre emporgetrieben wird, und

p den Druck auf die Flächeneinheit in N.

Wir nehmen nun an, dass die Magermilch im Steigrohre an der in vollem, gleichmässigem Gange befindlichen, mit Milch beschickten Centrifugentrommel bis zur Höhe h gestiegen sei. Nennt man den Querschnitt der betrachteten Magermilchsäule q, so stellt sich ihr absolutes Gewicht auf  $q \cdot h \cdot \varepsilon \cdot g$ . Von der vollen Höhe H, welche die Magermilchsäule erreicht, bis Gleichgewicht eintritt, fehle noch das kleine Stück dz. Es wäre dann die Arbeit, welche nötig ist, um die ganze Milchsäule um dz zu heben, durch  $q \cdot H \cdot \varepsilon \cdot g \cdot dz$  ausgedrückt. Ferner wäre

das Massenelement der letzten in das Steigrohr eindringenden kleinen Milchmenge dz. $\varrho$ . d $\varrho$ . d $\varphi$ .  $\varepsilon$  und die lebendige Kraft L, welche ihm zukommt:

$$L = \frac{dz \cdot \varrho \cdot d\varrho \cdot d\varphi \cdot \varepsilon}{2} v^3,$$

wenn v die Geschwindigkeit der Magermilch in der Entfernung r von der Rotationsaxe bedeutet. Taucht der Schälring nur zur Hälfte in die Magermilch ein, so ist  $q = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\delta}{2}\right)^2$ .

· Da  $v^2 - r^2 \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2$  ist, wenn man mit t die Umlaufszeit der Trommel bezeichnet, so wird:

$$\frac{\pi}{2} \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 \cdot H \cdot s \cdot g \cdot ds = \left(\frac{2\pi}{t}\right)^2 \cdot \int_0^{\frac{\delta}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \frac{dz \cdot \varrho \cdot d\varrho \cdot d\varphi \cdot s}{2} \cdot r^2,$$

oder, wenn man vereinfacht und bedenkt, dass  $r = r_1 + \varrho \cdot \cos \varphi$  ist:

1) 
$$H = \frac{16 \cdot \pi}{g \cdot d^2 \cdot t^3} \cdot \int_0^{\frac{d}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} (r_1 + \varrho \cdot \cos \varphi)^2 \cdot \varrho \cdot d\varrho \cdot d\varphi$$
.

Taucht der Schälring ganz in die Magermilchschichte ein, so wird  $q = \pi \cdot \left(\frac{\delta}{2}\right)^2$  und  $r = r_1 + \frac{\delta}{2} + \varrho \cdot \cos \varphi$  und man erhält für die Höhe  $H_1$ , bis zu welcher nunmehr die Magermilch in dem Steigrohre emporgetrieben wird:

2) 
$$H_1 = \frac{8 \cdot \pi}{g \cdot d^2 \cdot t^2} \cdot \int_0^{\frac{\delta}{2}} \int_{-\pi}^{+\pi} \left( r_1 + \frac{\delta}{2} + \varrho \cdot \cos \varphi \right)^2 \cdot \varrho \cdot d\varrho \cdot d\varphi$$
.

Halten wir uns vorläufig an die Gleichung 1 für H und integrieren nach e, so wird:

$$H = \frac{2 \cdot \pi}{g \cdot t^{2}} \cdot \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \left( r_{1}^{3} + \frac{2}{3} \cdot r_{1} \cdot \delta \cdot \cos \varphi + \frac{\delta^{2}}{8} \cdot \cos^{3} \varphi \right) d\varphi.$$

Die Integration nach  $\varphi$  ergiebt weiter:

3) 
$$H = \frac{2 \cdot \pi^2}{g \cdot t^2} \cdot \left( r_1^2 + \frac{4}{3 \cdot \pi} \cdot r_1 \cdot \delta + \left( \frac{\delta}{4} \right)^2 \right).$$

Wenn man hier für  $\pi$  seinen Zahlenwert einführt und g = 981 cm,  $\delta = 0.4$  cm und  $t = \frac{60}{u}$  setzt, indem man mit u die Zahl der Trommelumgänge in der Minute bezeichnet, so wird:

 $H = c \cdot u^2 (r_1^2 + 0.17 \cdot r_1 + 0.01)$ , wobei  $\log c = 0.7473582 - 6$ .

Für u = 4000 und  $r_1 = 13.1$  cm erhält man:

4) 
$$H = 15547$$
 cm = 155.47 m.

Die Gleichung 2 für  $H_1$ , zu welcher wir uns nun wenden, ergiebt, nach  $\varrho$  integriert:

$$H_{1} = \frac{8 \cdot \pi}{g \cdot t^{2}} \cdot \int_{-\pi}^{+\pi} \left( \mathbf{r}_{1} + \frac{d}{2} \right)^{2} + \frac{d^{2}}{64} \cdot \cos^{2} \varphi + \frac{d}{24} (2 \mathbf{r}_{1} + d) \cos \varphi \right] d \varphi.$$

Durch Integration nach  $\varphi$  wird:

5) 
$$H_1 = \frac{2 \pi^2}{g \cdot t^2} \cdot \left[ \left( r_1 + \frac{\delta}{2} \right)^2 + \left( \frac{\delta}{4} \right)^2 \right],$$

und, wenn man  $t = \frac{60}{n}$  setzt und auswertet:

 $H_1 = c \cdot u^2 \cdot (r_1^2 + 0.4 \cdot r_1 + 0.05)$ , wobei log c = 0.7473582 - 6.

Für u = 4000 und  $r_1 = 13.1$  cm erhält man:

6) 
$$H_1 = 15820$$
 cm = 158.20 m.

Wenn man in Formel 3 rechts in der Klammer statt  $\frac{4}{3.\pi} = \frac{1}{2.356}$  rund setzt  $\frac{1}{2}$ , und wenn man in Formel 5 rechts

in der Klammer das Glied  $\left(\frac{d}{4}\right)^2$  vernachlässigt, so erhält man:

7) 
$$H = c \cdot u^2 \left(r_1 + \frac{d}{4}\right)^2 und$$
 8)  $H_1 = c \cdot u^2 \left(r_1 + \frac{d}{2}\right)^2$ ,

wobei  $\log c = 0.7473582 - 6$  ist.

Die Steighöhe ist also, ähnlich wie die früher berechnete innere Spannung, direkt proportional dem Quadrate der Drehgeschwindigkeit und dem Quadrate der senkrechten Entfernung des Fusspunktes der gehobenen Flüssigkeitssäule von der Rotationsaxe.

Die Formeln 7 und 8 ergeben für u = 4000 und  $r_1 = 13.1$  cm, wenn  $\delta = 0.4$  cm ist:

$$H = 155.8 \text{ m} \text{ und} \qquad H_1 = 158.2 \text{ m}.$$

Die Werte von H und H<sub>1</sub> sind, wie man sieht, ganz unabhängig von dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit, welche aus der Centrifugentrommel emporgehoben wird, und gelten daher für Rahm ebensowohl, wie für Magermilch. Wenn der Schälring ganz in die Flüssigkeit eintaucht, wird diese nur um ein Geringes, um knapp 3 Meter, höher gehoben, als wenn es nur bis zur Hälfte in die Flüssigkeit hineinragt.

Es lässt sich mit aller Sicherheit voraussehen, dass in der That die Magermilch im Steigrohre bei ganz eintauchendem Schälringe niemals die Höhe von 158 m, oder bei halb eingetauchtem Schälringe die Höhe von 155 m erreichen kann, wenn schon im letzten Falle die mit in das Rohr hineingerissene Luft eine Erhöhung der Flüssigkeitssäule bedingt. Es muss nämlich bei der sehr grossen Geschwindigkeit der rotierenden Flüssigkeit die am Schälringe auftretende Reibung eine sehr beträchtlich in's Gewicht fallende, die Steighöhe sehr stark vermindernde Wirkung ausüben. Um zu prüfen, in welchem Masse dies ohngefähr der Fall wäre, liess ich ein geprüftes, auf Wasserdruck geaichtes Manometer, dass mir aus dem mathematisch-physikalischen Institut der hiesigen Universität bereitwilligst zur Verfügung gestellt worden war, derartig einrichten, dass es an die Schälrohre der in Kleinhof-Tapiau täglich bnützten Centrifuge von Burmeister und Wain angeschraubt werden konnte. Am Freitag den 28. Juni 1889 Nachmittags liess ich die genannte Centrifuge in Kleinhof-Tapiau in Gang setzen, und, nachdem sie die Drehgeschwindigkeit von 4000 Umgängen in der Minute erreicht hatte, langsam mit Magermilch, die am Vormittage in der Molkerei gewonnen worden war, Als die Trommel soweit gefüllt war, dass der Halbmesser der inneren Wand des Magermilchringes sehr annähernd 13.1 cm erreicht hatte und Magermilch aus dem Rahmrohre auszufliessen begann, senkte ich das mit dem Manometer versehene und mit Magermilch angefüllte Schälrohr rasch so genau, als dies möglich war, ganz in die Magermilchschichte, während gleichzeitig der Zulauf von Magermilch in die Trommel erheblich vermindert wurde. Trotzdem die Magermilch von dem ganz eingetauchten Schälringe aus nach allen Richtungen hin stark verspritzt wurde, beobachtete ich doch den beständig zitternden und schwankenden Zeiger am Manometer über eine Minute lang und stellte fest, dass der Druck im Mittel 34 Meter betrug. Ich unterlasse es, den vom Manometer angezeigten Wasserdruck auf den Druck von Magermilch zu reduzieren, da die Beobachtung doch nur als annähernd richtig betrachtet werden kann. Hiernach hätte der Verlust etwa 75 bis 80%, oder Dreiviertel bis Vierfünftel vom berechneten Effekt betragen. Bemerkt sei, dass bei dem Versuche die senkrechte Ebene des Schälringes nicht mit der radialen Vertikalebene zusammenfiel, sondern mit letzterer einen Winkel von etwa 25% bildete. Der Versuch zeigt wenigstens, dass sich an der im Gange befindlichen Centrifuge von Burmeister und Wain Rahm und Magermilch unter Anwendung von Steigröhren, die man an den Schälrohren befestigt, zu recht ansehnlicher Höhe emportreiben lassen.

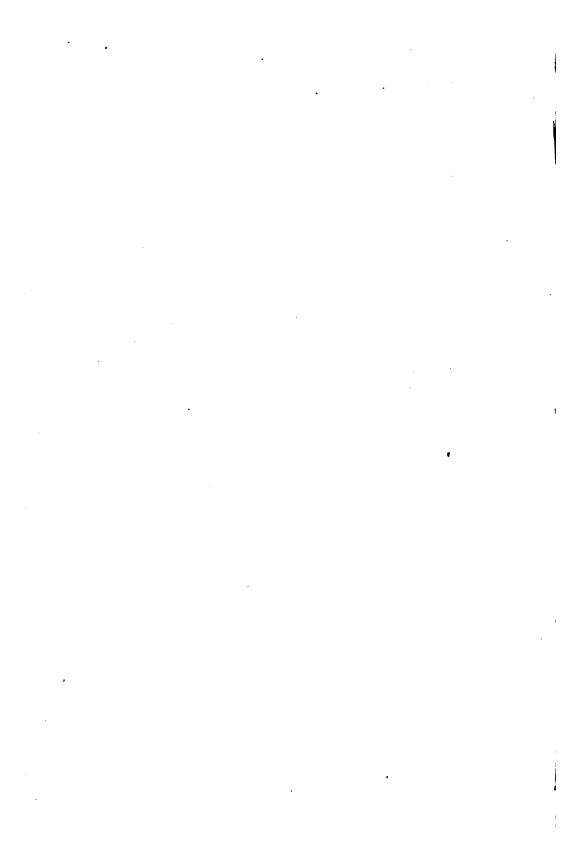
#### Schlusswort.

Zu den vorstehenden Betrachtungen die rein theoretischer Natur sind und der Praxis unmittelbar vielleicht gar keinen, oder doch nur einen geringen Nutzen gewähren, wurde ich durch das Bedürfnis gedrängt, einige für mich interessante Fragen aus der Theorie der Entrahmung der Milch durch Centrifugalkraft in streng wissenschaftlichem Sinne zu lösen. Da mir die Fachlitteratur, wie sich dies bei der eigenartigen Natur der in Betracht gezogenen Fragen voraussehen liess, wenig Aufschluss bot, und ich weder in Schriften über theoretische, noch auch in denjenigen über angewandte Mechanik, soweit sie mir bekannt wurden, Arbeiten ausfindig zu machen vermochte, welche sich mit der exakten mathematischen Ableitung der inneren Spannung in rotierenden Massen auf Grund der Elasticitätstheorie beschäftigten, musste ich die Lösung meiner Aufgaben selbständig versuchen. Ich sah mich umsomehr hierzu verpflichtet, als mich die Arbeiten, welche ich bereits früher über den hier behandelten Gegenstand, über die Sicherheit der Trommeln rotierender Milchcentrifugen veröffentlichte, nicht befriedigten. Meine auf manchen Umwegen in die vorstehende, verhältnismässig einfache Form gebrachten Betrachtungen stellten mich wiederholt vor analytische Schwierigkeiten, deren Überwindung mir erheblich mehr Mühe und Zeit gekostet haben würde, wenn mich nicht mein College, Herr

Professor Dr. Volkmann, in freundlichster Weise durch seinen Rat gefördert hätte. Bei Erwähnung dieses Umstandes empfinde ich es als freudige Pflicht, ihm hiermit meinen herzlichsten Dank zum Ausdrucke zu bringen.

Die Herren Techniker und Ingenieur's, die etwa von meiner Arbeit Notiz nehmen, möchte ich bitten, namentlich das Kapitel VIII nachsichtig zu beurteilen. Sollten die kurzen Bemerkungen, welche ich mir dort hinsichtlich der Konstruktion von Milchcentrifugen zu machen erlaubte, nicht immer ganz das Richtige treffen, so werde ich, dem das Gebiet der angewandten Mechanik ein fremdes ist, jede Belehrung mit Dank entgegennehmen.

Die in Kapitel IV angeführten allgemeinen Gleichungen, welche meinen Betrachtungen zum Ausgangspunkte dienen, sind dem bekannten Werke: "Vorlesungen über die Theorie der Elasticität der festen Körper und des Lichtäthers von Dr. FRANZ NEUMANN, herausgegeben von Dr. OSKAR EMIL MEYER, Leipzig, Druck und Verlag von B. G. TEUBNER 1885" entnommen.



# Die Klassifikation der Saatgersten Nord-Europas.

Von

### ALBERT ATTERBERG-Kalmar.

Im einem Aufsatz in dieser Zeitschrift<sup>1</sup>) habe ich vor zwei Jahren einige neue, bei der Untersuchung der Gerstenwaren verwendbare Kennzeichen der nordeuropäischen Gerstenvarietäten aufgestellt und mit Hülfe dieser Kennzeichen die hochnordische Sterngerste als eine besondere Varietät oder Abart, Hordeum hexastichum spurium, unterschieden. Seit dieser Zeit sind in der Kenntnis der nordischen Gersteformen noch fernere Fortschritte gemacht worden, über die ich hier berichten will.

Erstens hat Herr Th. Bruun von Neergaard?) die gewöhnliche zweizeilige Gerste, Hordeum distichum nutans, in zwei besondere Formen eingeteilt, die sich durch die auf der inneren Seite der Körner in der Längsrinne liegende Basalborste, wie durch die bei der Körnerbasis innerhalb der Spelzen befindlichen Schüppchen (lodiculae) unterscheiden. Bei der Chevaliergerste und den nahestehenden Gersten ist diese Basalborste mit nur ganz kurzen Wollhaaren bekleidet. Bei der schwedischen Landgerste ist dieselbe dagegen mit langen Haaren bewachsen. Die Schüppchen verhalten sich etwa ebenso. Wenn in den Saatwaren die Körner die Basalborste verloren haben, so können die Schüppchen als sichere Kennzeichen der Varietät benutzt werden.

Von diesen beiden Gersteformen hat meistens die erstere volle, hübschere Körner, die letztere dagegen mehr grobe Körnerformen. Jedoch gehört die edlere Körnerformen zeigende Printicegerste zu der letztgenannten Varietät. Auch finde ich in den Waren der Landgerste als konstanten Gemengteil Körner von der Form der Landgerste, die aber die Kennzeichen

<sup>1)</sup> Band XXXVI, 23, 1889.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Tidskrift för Landtmän 1889 und Allmänna Svenska Utsädesföreningens Årsberättelse 1888.

der Chevaliergerste zeigen. Die alte schwedische zweizeilige Gerste, der Flättring oder Gumrik (deren Kultur in Schweden jedoch nur etwa anderthalb hundert Jahre alt sein möchte), ist also von Anfang aus eine mit mehr oder weniger der wollbehaarten Varietät vermischte Landgerste.

Die vierzeilige Gerste hat Neergaard ebenso in zwei Varietäten getrennt, die ganz die unterscheidenden Merkmale der Chevalier- und Landgerste zeigen. Zum Unterscheiden der Körner der zweizeiligen Gerste, H. dist. nutans, von den Mittelkörnern der vierzeiligen Gerste, in den Varietäten mit wollbehaarten Basalborsten, hat Neergaard angegeben, dass bei den genannten Mittelkörnern die Zähne der langen Spelzengrannen sich in die zwei Mittelnerven der Aussenspelze fortsetzen, was bei den Körnern der Chevaliergerste nicht der Fall ist. Diese Kennzeichen wie die der rhombischen oder keilförmigen Gestalt der Mittelkörner haben jedoch keine ganz allgemeine Geltung:

Bei dem H. distichum erectum hat Neergaard die Italienische Gerste als besondere Varietät unterschieden, weil sie gezahnte Mittelnerven besitzt, was sonst bei H. d. erect. nicht der Fall ist. Die Schwedische Plymagegerste will er zu H. zeocriton ziehen. Ich glaube dagegen, dass die Schwedischen Imperial- und Plymagegersten nicht zu trennen sind, und dass sie beide dem H. dist. erectum angehören.

Beim Durchgehen meiner Sammlung von Schwedischen und Norwegischen vierzeiligen Gersten habe ich gefunden, dass die kurzbehaarte Varietät in ganz Schweden vorherrscht, und sehr gewöhnlich ganz frei ist von der Varietät mit langbehaarter Basalborste. Auch in Norwegen hann man die erstgenannte Varietät rein finden. Gewöhnlich ist sie jedoch dort mit der letzteren Varietät in allerlei Verhältnissen untermischt. Seltener findet man die letzten in reinem Zustande. Eine in Schweden eingeführte amerikanische vierzeilige Gerste gehört der letztgenannten Varietät an.

Wie in meinem früheren Aufsatz angegeben, zeigen die Körner des H. dist. erectum an der Basis eine tiefe Querfurche, wodurch sie in Mischwaren leicht zu erkennen sind. Herr Professor Körnicke in Bonn hat mir jedoch drei Proben des H. dist. erectum gesandt, bei denen diese Querfurche teils gar nicht, teils nur undeutlich vorhanden war. Es waren diese Proben eine Duckbill-Gerste, eine deutsche und eine schweizerische Gerste, die beiden letzten ohne besondere Namenbezeichnung. Diese Gersten entsprechen bei dem Hord dist erectum vollends der Sterngerste bei dem H. hexastichum. Sie müssen darum entsprechend bekannt werden, und will ich denselben den Namen Hordeum erectum spurium geben.

Einige sechszeilige Gersten, die ich aus Frankreich (Vilmorin-Andrieux, Paris) und aus Österreich (Samenkontrollstation in Wien) bekommen habe, zeigten, wie die nordische Sterngerste, gar keine oder eine nur schwach ausgeprägte Querfurche. Die Varietät H. hexastichum spurium besitzt also grosse Verbreitung.

Die gegenseitige Verwandtschaft der von mir oben behandelten Kulturgersten lässt sich durch das folgende Schema veranschaulichen.

- 1. Körner in den Ähren locker sitzend. Die Grannen bei der sechszeiligen Gerste nur in den zwei mittleren Reihen anliegend, nicht abstehend.
- 2. Körner dichter sitzend. Grannen gern mehr spreizend. Keine oder nur wenig deutliche Querfurche an der Körnerbasis.
- 3. Körner dicht sitzend. Grannen spreizend. Tiefe Querfurche.

4. Körner nackt.

#### Zweizeilige Gersten Hord. distichum:

- Hord. nutans.
  a) Basalborste wollig behaart.
- Chevaliergerste etc.
  b) Basalborste mitlangen
  Haaren. Schwedische
  Landgerste.

Hord. erectum
spunium.
Mitteleurop. Gersten,
nicht in Schweden vorkommend.

Hord, erectum verum.

- a) Ähren parallelseitig. SchwedischeImperialgerste, Italienische Gerste.
- b) Ahren pyramidal.

  Hord. zeocriton.

  Pfauengerste, nicht in
  Schweden vorkommend.
- Hord. nudum. Nicht in Nordeuropa.

#### Sechszeilige Gersten Hord. polystichum.

Hord. tetrastichum.
a) Basalborste wollig behaart. Gew. schwedische rechtzeitige Gerste.

b) Basalborste mit langen Haaren. Norwegische sechszeilige Gerste.

Hord, hexastichum spurium. Hochnordische Sterngerste und mitteleuropäische Gersten.

Hord. hexastichum verum.

- a) Ähren parallelseitig. Nur ausnahmsweise in Schweden kultivierte fremde Gerste.
- b) Ahren pyramidal. Kurze, sechszeil. Gerste, nicht in Schweden.

Hord. coeleste.
In der schwedischen Provinz Dalarne und in Norwegen selten kultiviert.

Über die Verbreitung der genannten Gersten in Scandinavien will ich folgende kurze Mitteilungen machen.

In dem südlichen Schweden und in Dänemark war früher zweizeilige Landgerste vorherrschend. Jetzt wird sie immer mehr durch die Chevaliergerste verdrängt, welche Gerste in Dänemark und in der schwedischen Provinz Schonen jetzmehr allgemein kultiviert wird. Die besten Malzgersten Schwedens kommen von dem kreideführenden Boden Schonen's und von den beiden silurischen Kalkinseln der Ostsee, Öland und Gottland.

Die gewöhnliche schwedische sechszeilige Gerste (Hord. tetrastichum a) herrschte in früheren Zeiten über ganz Schweden. Jetzt ist sie nur in Nord-Schweden vorherrschend. Auf den Inseln Öland und Gottland ist sie von der zweizeiligen Landgerste vollständig verdrängt worden, welche Gerste in ihrer Ordnung für die Chevaliergerste allmählich Platz liefern muss.

Auf der Grenze zwischen den Gebieten der zweizeiligen und der sechszeiligen Gerste, in den Provinzen neben den Seen Mälaren und Wettern, wird die Imperialgerste (Plymagegerste) allgemein kultiviert.

In Norwegen sind die beiden Formen der sechszeiligen Gerste (H. tetrastichum) allgemein in Kultur. Seltener wird Imperialgerste verwendet. Die gewöhnliche zweizeilige Gerste (H. nutans) scheint keinen Eingang gefunden zu haben.

Nackte Gerste (Hord. coeleste flaccidum Voss. 1) und die Sterngerste (Hord. hexastichum spurium) kommen in Schweden und Norwegen seltener und nur in entfernteren Gegenden in Kultur vor. Diese Gersten sind wohl als die ältesten Kulturgersten Nordens anzusehen.

<sup>1)</sup> Journ. f. Landw. XXXIII, 279, 1885.

Untersuchungen von im Elsass gezogenen Tabaken und einige Beziehungen zwischen der Qualität des Tabaks und seiner Zusammensetzung.

Von

### Dr. MAX BARTH.

Vorstand der Kais. landw. Versuchs-Station für Elsass-Lothringen zu Rufach.

Seit einer Reihe von Jahren ist man im Elsass unablässig bemüht, die Qualität des daselbst erzeugten Tabaks den gegenwärtigen Geschmacksrichtungen entsprechend zu verbessern. Während früher, dem französischen Geschmack Rechnung tragend. schwerer Tabak produziert wurde, strebt man heute darnach. den elsässischen Tabak dem deutschen Geschmack anzupassen, damit er sich auf dem deutschen Markte mitbehaupten könne. nachdem der französische Markt ihm verschlossen ist. Dafür ist in erster Linie erforderlich, dass der Tabak weniger schwer in seinem Gesamtcharakter und von besserer Brennbarkeit sei, als er es bisher war. Es sind zunächst Versuche mit der Einführung neuer Sorten an Stelle des bisherigen Landtabaks gemacht worden, unter denen sich der Maryland- und Connecticut-Tabak am besten bewährt haben. In diesem Jahre stehen noch Versuche mit dem Anbau des Sumatra-Tabaks beyor.

Dass die Brennbarkeit des Tabaks durch einen reichlichen Gehalt an Chlorverbindungen in empfindlichster Weise beeinträchtigt, durch Kaliverbindungen, und zwar insbesondere solche mit organischen Säuren, von denen in der Asche Kaliumkarbonat zurückbleibt, wesentlich erhöht wird, darauf ist schon wiederholt von Nessler!) hingewiesen worden. Die eifrigsten Bemühungen, auch durch sachgemässe

<sup>1)</sup> Nessler: Der Tabak (Mannheim 1867) und Landw. Versuchs-Stationen XXIX, 309.

Wahl der Düngung des Tabaks dessen Qualität zu verbessern, zielten daher darauf hin, den Kastenmist von der Tabakdüngung auszuschliessen, weil derselbe besonders reich ist an Kochsalz aus den seitens des Menschen genossenen Nahrungsmitteln. Grade dieser Dünger ist leider bei den in der Nähe grösserer Städte ansässigen Tabakpflanzern sehr beliebt, weil er ein ausserordentlich üppiges Wachstum der Tabakpflanze hervorruft und dadurch dem Produzenten, allerdings auf Kosten der Qualität, zu einer grossen Ernte dem Gewicht nach verhilft. Durch fortgesetzte Anwendung von Kastenmist und von ebenfalls kochsalzhaltigem Pfuhl zur Tabakdüngung sind manche Böden derartig mit Chlorverbindungen angereichert worden, dass sie, auch ohne direkt zum Tabak mit Pfuhl begossen zu werden, doch - für einige Zeit wenigstens - schlecht brennende Tabake hervorbringen. In leichten Böden ist die Gefahr des längeren Verweilens des Kochsalzes von einer früheren Pfuhldüngung allerdings ziemlich gering; das Chlornatrium unterliegt nur in ausserordentlich geringem Grade der Absorption im Boden; es folgt den Bewegungen des Wassers und wird in nicht allzulanger Zeit in tiefe, den Wurzeln nur noch sehr unvollkommen zugängliche Untergrundschichten versinken. Bei sehr schweren und undurchlässigen Böden dagegen verhält sich das Kochsalz viel länger in den für die Wurzeln leicht erreichbaren Schichten und wird obendrein durch Kapillaritätsvorgänge oftmals wieder höher emporgehoben. Solche sehr schwere und dabei längere Zeit mit Kastenmist oder Pfuhl zu Tabak gedüngt gewesene Böden bezeichnet man mit Bezug auf den Tabak als "verseucht", weil es, auch ohne direkte Kastenmistdüngung, nicht ohne weiteres möglich ist, auf denselben einen gut brennenden Tabak zu erziehen.

J. Nessler¹) schlug 1883 zur Beseitigung des Chlors aus solchen Böden (zur "Entseuchung") den Anbau von Pflanzen als Vorfrucht zu Tabak vor, welche ein ganz ausserordentliches Aneignungsvermögen für Chlorverbindungen besitzen, wie die Rübengewächse.

Mit den grössten Fähigkeiten der Chloraneignung ist der Tabak selbst ausgestattet, sodass derselbe hinsichtlich der Entseuchung als die beste Vorfrucht für Tabak bezeichnet

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen XXIX, 311. 12.

werden müsste, wenn nicht andere gewichtige Gründe gegen den unmittelbar wiederholten Anbau des Tabaks auf derselben Scholle sprächen.

Der chemischen Nachweisbarkeit entzieht sich oft ein Chlorgehalt im Boden, der doch schon genügt, schlecht brennende Tabake zu erzeugen. Ich lasse hier das Ergebnis der Untersuchung von Bodenproben aus drei elsässischen Orten folgen, von denen nur Geudertheim gut brennende Tabake produziert, während die Brennbarkeit der Erzeugnisse von Erstein und Osthausen bisher eine ziemlich mangelhafte war.

Bodenprobe von	Sand	Stick- steff	Kali	Phos- phor- săure	Kalk	Mag- nesia	Chlor %
Osthausen	13.8	0.225	0.356	0.204	5.80	0.649	nicht nachweis- bare Mengen.
Erstein	29.0	0.285	0.480	0.178	2.00	0.110	nicht nachweis- bare Mengen.
Geudertheim	41.8	0.255	0.472	0.192	0.95	0.059	nicht nachweis- bare Mengen.

Die Proben stellen Durchschnittsmuster von mehreren bis zu einer Tiefe von 80 cm geführten vertikalen Stichen dar.

Obwohl sich in den wässerigen Auskochungen aus 100 g Boden ein Chlorgehalt analytisch nicht nachweisen lässt, zeigen doch die Tabake von Osthausen und Erstein  $2^1/2$  bis  $3^0/0$  Chlor und glimmen 5 bis 7 Sekunden (eine Ausnahme macht ein  $1890^{\text{er}}$  Osthausener Tabak, von welchem noch die Rede sein wird), während die Geudertheimer Tabake nur wenig über  $1/2^0/0$  Chlor enthalten und über 20 Sekunden glimmen.

Abgesehen vom Chlorgehalt, bestehen aber zwischen den beiden Bodenarten von Geudertheim einerseits, und vom Kreise Erstein mit Einschluss von Osthausen andrerseits ziemlich erhebliche Unterschiede: Der gute Tabakboden von Geudertheim ist ziemlich sandreich, also locker und leicht, dabei arm an Kalk, während die geringeren Tabakböden schwerer und erheblich kalkreicher sind. Wie die weiter unten folgenden Tabakanalysen beweisen, kann der Kalkgehalt des trocknen Tabaks etwa von 1½ bis zu 3% of schwanken, und es sind grade die schlechter brennenden Tabake reich, die besser brennenden arm an Kalk.

Wenn nun auf einem durch fortgesetzte Pfuhldüngungen "verseuchten" Boden die Verwendung chlorhaltiger Düngemittel unterbleibt, und der Tabak nur Stallmistdüngungen, womöglich nach dem sehr berechtigten Vorschlage von A. MAYER1) im Herbst, erhält, so bessert sich die Verbrennlichkeit und damit die Gesamtqualität des Tabaks allmählich in ganz befriedigender Weise. Obgleich ein 1890er Tabak von Osthausen von einem früher verseuchten, aber seit einer längeren Reihe von Jahren nicht mehr mit Pfuhl gedüngten Felde noch 2.64 % Chlor in seiner Trockensubstanz enthält, zeigt er doch eine Glimmdauer von im Maximum 29, im Mittel 22 Sekunden. Die nachteiligen Wirkungen des Chlors werden hier zum grossen Teil durch andere vorteilhafte Faktoren in der Zusammensetzung des Tabaks ausgeglichen, und wenn neue Mengen chlorhaltiger Düngemittel dort nicht mehr verwendet werden, so wird in dem erzielten Tabak auch der Chlorgehalt noch weiter zurückgehen und damit ein wirklich gutes Produkt gewonnen werden. Der Kaligehalt dieses Tabaks beträgt schon jetzt. 2.20 %, während wir von Holzheim sehr schecht brennende 1890° Tabake mit kaum mehr als 1 °/0 Kali kennen. mittlere Gehalt des Tabaks an Kali beträgt etwa 3 bis 3.5 % und sehr gut brennende 1889er Geudertheimer enthielten sogar 4.4 und 4.7 % Kali. — Ferner scheint auf die gute Qualität 1890er Osthausener Connecticut-Tabaks auch der geringe Ammoniakgehalt bei gleichzeitig hohem Nikotingehalt und sein zartes Blatt von bestimmendem Einfluss gewesen zu sein.

In jedem Falle ist es gut, wenn man die Kultur von sogenannten entseuchenden Pflanzen als Vorfrucht zu Tabak entbehren kann; denn die rüben artigen Gewächse sind nicht nur Chlorverzehrer, sondern zugleich Kalifresser, und als solche ungeeignete Vorfrüchte zu Tabak, der selbst einen so sehr grossen Bedarf an Kali hat.

Es lässt sich hiergegen nicht einwenden, dass man ja den Kaliraub dieser Vorpflanzen in der Düngung wieder ergänzen kann. Denn jene entseuchenden Vorpflanzen, die Rübengewächse, entnehmen ihren Kalibedarf zum grossen Teil dem allgemeinen Bodenbestand an Kali, und der Tabak verlangt zu seinem Gedeihen nicht nur eine reiche Kalidüngung, sondern auch im

١

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. XXXVIII, 98.

allgemeinen Bodennährstoffkapital einen reichen Kalivorrat, der sich ausser von früheren Düngungen durch allmähliche Verwitterung der kalihaltigen Bodengesteine jeweils langsam wieder ergänzt, und der durch eine unmittelbare Vorfrucht mit gleichen Ansprüchen so lange empfindlich geschwächt wird, als die Verwitterung Zeit gebraucht, das entsprechende Quantum Kali von neuem löslich zu machen.

Böden wie diejenigen von Holzheim, welche einen sehr schlecht brennenden Tabak mit kaum mehr als 1 % Kali produzieren, sind, eben ihres Mangels an leicht löslichem Kali wegen, tabaksmüde und werden, auch abgesehen von der der Qualität schädlichen Reizung zur quantitativen Ertragssteigerung durch Kastenmist, schlecht brennenden Tabak produzieren, wenn ihnen nicht durch starke Kalidüngungen und Vermeidung des Anbaues kalifressender Wurzel- und Blattgewächse eine Reihe von Jahren hindurch Gelegenheit und Zeit gegeben wird, ihren Bestand an löslichem Kali wieder zu erhöhen.

Man bringe daher den Tabak nur alle drei bis vier Jahre, in tabaksmüden Gegenden nur alle fünf bis sieben Jahre auf dasselbe Feld, gebe ihm keine Hackfrüchte oder andere Futtergewächse, sondern Getreide als Vorfrucht, gebe die übliche kräftige Stallmistdüngung entweder zur Vorfrucht, oder wenn der Tabak selbst die Stallmistdüngung erhalten soll, so bringe man sie schon im Herbst auf das Feld, und nun vermeide man ängstlich die Verwendung aller chlorhaltigen Düngemittel, wie Pfuhl, Kastenmist, Haardünger, Kainit.

Bei diesem Verfahren wird aber dem Nährstoffbedürfnis des Tabaks nicht genügend Rechnung getragen, um volle Ernten erzielen zu können; will man daher zu Erträgen von 20 bis 25 Doppelzentner Tabak pro Hektar ohne Schwächung des Bodens gelangen, so muss der Tabakskultur neben der betreffenden Stallmistrate noch eine Hülfsdüngung mit kaliund phosphorsäurehaltigen Düngemitteln im Herbst, mit stickstoffhaltigen Düngemitteln im Frühjahr gegeben werden.

Unter Voraussetzung einer Stallmistdüngung von 20000 kg pro Hektar, welche zur Hälfte für die Tabakskultur wirksam wird und dieser eine Nährstoffzufuhr von etwa 50 kg Stickstoff, 50 kg Kali und 20 kg Phosphorsäure pro Hektar bietet, würde zur Deckung des Nährstoffbedarfs für 20 Doppelzentner trocknen Tabak und die gleiche Gewichtsmenge trockner Tabak-

stumpfe und Wurzeln noch eine Beigabe von 70 kg Stickstoff und 70 kg Kali erforderlich sein. Dazu empfiehlt es sich, auch eine Phosphorsäuredüngung in Form des langsam assimilierbaren Thomasmehles zu geben, wiewohl der Phosphorsäurebedarf des Tabaks aus dem Stallmist schon gedeckt wird. Dass Thomasmehl sich für die Tabakdüngung gut bewährt, haben die Versuche von A. MAYER¹) bereits überzeugend dargethan. Kalidüngung empfiehlt sich Kalimagnesia, 280 kg pro Hektar, oder noch besser 140 bis 150 kg reines schwefelsaures Kali, mit 100 kg Thomasmehl zusammen im Herbst zu geben, und als Stickstoffdüngung 450 kg Chilisalpeter im Frühjahr, zur Hälfte unmittelbar vor dem Setzen des Tabaks, zur Hälfte nach dem Setzen, wenn die Pflanzen etwa in der Mitte ihrer Entwickelung bis zur Reife stehen.

Über die zweckmässigste Form dieser künstlichen Nährstoffgabe sind in den südwestdeutschen tabakbautreibenden Ländern, Baden, Pfalz, Elsass, Düngungsversuche im Gange, welche dieses Jahr die ersten Resultate liefern werden. Im Elsass werden diese Versuche an drei Orten angestellt: die Stickstoffgabe wird in Form von schwefelsaurem Ammoniak. von Chilisalpeter und von Kalisalpeter, das Kali in Form von Kalisalpeter als zweckmässigstes physiologisch-basisches Kalisalz (Vgl. A. Mayer, Landw. Versuchs-Stationen XXVI, 94)2) und gereinigtem Kaliumsulfat, die Phosphorsäure in Form von Thomasmehl gegeben: ausserdem ist eine Vergleichsparzelle mit verminderter Stickstoff- und vermehrter Kalidüngung eingeschaltet, welche vor allem den Einfluss dieser Düngungsart auf die Qualität ohne Rücksicht auf die Ertragsgrösse prüfen soll.

Zur Ermittelung des Düngebedürfnisses des Tabaks wurden in der Versuchs-Station Rufach zahlreiche Untersuchungen von lufttrocknen Rohtabaken, sogenannten "abgehängten" nicht fermentierten Tabaken, ausgeführt, welche mit der allmählichen Vervollkommnung der Untersuchungsmethoden auch zu Studien

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen XXXVIII, 96.
2) In der Aufzählung stellt zwar Mayer den Kalisalpeter noch unter die physiologisch-neutralen Kalisalze; da aber von reichlichen Salpetergaben im Boden der Salpetersäurestickstoff rascher und vollständiger verbraucht wird als das Kali, und der Salpeter dabei unter Bildung von Kaliumkar-bonat zersetzt wird, so ist es im Sinne des genannten Autors richtiger, den Kalisalpeter als physiologisch-basisch zu bezeichnen.

über das Abhängigkeitsverhältnis zwischen der Qualität des Tabaks und seiner Zusammensetzung führten.

Die lufttrocknen Tabake enthalten etwa 15 % Wasser: die analytischen Bestimmungen wurden mit bei 50° C getrocknetem feingepulvertem Material, die Brennbarkeitsproben mit dem lufttrocknen, nicht zerkleinerten Tabak ausgeführt. Die Stickstoffbestimmung geschah durch Verbrennen mit Natronkalk nach Will und VARRENTRAPP; die Nikotinbestimmung nach Kissling;1) die Ammoniakbestimmung im wässerigen Tabakauszuge nach Knublauch;2) die Salpetersäurebestimmung nach Schlösing-Grandeau;8) die Fett- und Harzbestimmung als Ätherextrakt im trocknen, aber weder mit Säure noch mit Alkali behandeltem Tabakpulver. Stickstoff in Form neutraler organischer Verbindungen ist die Differenz zwischen dem Gesamtstickstoff und dem Nekotin- und Ammoniakstickstoff. Die übrigen Bestimmungen sind nach den allgemein bekannten und als exakt anerkannten analytischen Methoden, wie sie Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse angiebt, vorgenommen. Bei den Untersuchungen unterstützte mich der erste Assistent der Versuchs-Station, Herr Dr. Amsel, in anerkennenswertester Weise.

1888° Elsässische Tabake.

				anano.			
Bestandteile	Maryland von Geuderthelm	Maryland von Westhausen mit Haarmist <sup>4</sup> ) gedüngt	Maryland von Westhausen ohne Haarmistdüngung	Einheimischer von Westhausen mit Haarmist <sup>4</sup> ) gedüngt	Einbeimischer von Westhausen ohne Haarmistdüngung	Einheimischer von Geispolsheim	Einheimischer von Geudertheim
Gesamtstickstoff Stickstoff in Form von Ammoniakverbindungen Stickstoff in Form von	23.80% 3.40 ,, 0.343 ,,	15.90% 3.58 ,, —	18.12% 3. <b>4</b> 3 "	17.77% 3.02 ,,	3.51 "	25.49% 2.73 " 0.728 "	3.17 "
neutralen organ. Ver- bindungen	2.83 <b>6</b> "	_			_	1.813 "	2.251 ,,

<sup>1)</sup> Fresenius Zeitschrift für analyt. Chemie XXI, 64.

<sup>2)</sup> Ebenda XXI, 160.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Grandeau - Petermann, Handbuch für agrikulturchm. Analysen, Berlin 1879, Seite 31.

<sup>4)</sup> Haarmist ist ein sehr kochsalzreicher Abfall der Gerbereien, welcher aus dem Abschabungsprodukt in Salz- und Kalklauge konservierter Felle und Häute besteht.

Bestandteile	Maryland von Geudertheim	Maryland von Westhausen mit Haarmist gedüngt	Maryland von Westhausen ohne Haarmist- düngung	Einheimischer von Westhausen mit Haarmist gedüngt	Einheimischer von Westhausen ohne Haarmist- düngung	Einheimischer von Geispolsheim	Einheimischer von Geudertheim
Stickstoff in Form von	0.221 %					0.189 %	0 909 0
Nikotin			-		-		
Nikotion	1.28 ,,	-	_		_	1.09 ,,	1.75 ,,
Fett-u.harzart.Bestand- teile (Atherextrakt) .	1.75 "		=		=	2.35 ,,	
Phosphorsäure	0.307 "	0.500 %	0.400%	0.500 %	0.400%	0.310 ,,	0.330 ,,
Chlor	1.77 ,,	1.208	0.531 ,,	1.828 .,	0.638 ,,	2.44 ,,	1.27 ,,
Kali	4.71	3.415	3.610 ,,	2.772	3.076	4.36 ,,	
Glimmdauer	15 Sek.	8 Sek.	13 Sek.	4 Sek.	9 Sek.	7 Sek.	11 Sek.
Zahl der Blätter in 1 kg							
Tabak	213	-	-	-	-	112	102
Blattlänge	45 cm	(	_	_	-	48 cm	46 cm
Blattbreite	12 ,,	-	-	page 1	-	19 ,,	19 ,,

# 1889er elsässische Tabake.

Bestandteile	Einheimischer Haupttsbak von Geispolsheim	Einheimischer Haupttabak von Gendertheim	Maryland Haupttabak von Geudertheim	Connecticut Haupttabak von Geudertheim	Connecticut Sandblatt von Westhansen	Einhelmischer Sandblatttabak von Westhausen
Asche	17.50 %	17.94 %	14.86 %	16.16 %	14.20 %	19.34 %
Gesamtstickstoff	2.37 ,,	3.61 ,,	2.61 ,,	2.81 ,,	2.05 ,,	2.78 ,,
moniakverbindungen Stickstoff in Form von neu-	0.53 "	0.84 ,,	0.625 "	0.513 "	0.373 "	0.513 ,,
tralen organ. Verbindungen	1.714 ,,			2.093 ,,		
Stickstoff in Form von Nikotin Nikotin				0.204 ,,		
Fett- und harzartige Bestand-			0.55	1		
teile (Atherextrakt)	4,25 ,, 0.341 ,,	2.60 ,,	2.90 ,, 0.351 ,,	3.55 ,	4.95 ,,	3.70 ,,
Salpetersäure				0.592 ,, 0.465 ,,	0.286 ,,	0.640 ,,
Chlor	0.962 ,,	0.507 ,,	0.738 "	0.459 ,,	0.528 ,,	1.303 ,,
Kali als kohlensaures Salz (im ursprünglichen Tabak	2.71 ,,	4.40 ,,	2.840 ,,	2.840 ,,	1.92 "	3.77 ,,
an organ. Säuren gebunden)				1.03 ,,		1.33 ,,
Glimmdauer	18 Sek.					
Zahl der Blätter in 1 kg Tabak Blattlänge	100	68 56.4 cm	67 63.5 cm	65 64.2 cm	150	120
Blattbreite	26.7 ,,					

1890° elsássische Tabake und ein badischer Vergleichstabak desselben Jahrgangs.

fadaT 1341001stomA ladisdishibity nov isbad ni (tugiquaH)	20.36% 2.73 ,, 0.611 ,, 1.756 ,, 0.363 ,, 2.11 ,,	4.20,, 9.00,, 0.137,, 1.84,,	3.74,, 1.58,, 0.27,, 40 Sek.	133 53 cm 22 "
Telnalemischen Wiesenschausen Wiesenschausen (Bandbaset)	17.63% 18.68% 3.64, 4.27, 0.767, 0.654, 2.563, 3.082, 0.310, 0.534, 1.78, 3.09,	2.60 "	1.80 " — 32 Sek	111
Einheimischer von Westhausen (Hauptgut)	17.63% 3.64 ,, 0.767 ,, 2.563 ,, 0.310 ,,	4.25 	1.75 " - 18 Sek.	111
Maryland von Westhausen (Sandblatt)	19.88% 3.53 " 0.654 " 2.696 " 1.06 "	4.00 "   2.57 "	2.24., 1.43., 2.43., 1.75., 1. 	111
Maryland von Westhausen (Hauptgut)	16.13% 15.86% 3.19, 3.49, 0.536, 0.802, 2.492, 2.306, 0.162, 0.383, 0.94, 2.22,	3.90 "   1.53 "	1.43 " 	1 1 1
Connectiont Mesthensen Worderst)	16.13% 3.19 ,, 0.536 ,, 0.162 ,, 0.162 ,,	4.40,, - - 1.91,,	2.24 ". . — 26 Sek.	1.1
Connectiont von Westhausen (Heuptgut)	17.96% 3.75 " 0.811 " 0.252 " 1.46 "	3.10,,   2.19,,	1.72 " - 18 Sek.	111
Connectiont nov Topical (Hauptgut)	19.97% 2.30,, 0.498,, 1.431,, 0.371,, 2.15,,	4.36,, 	2.20 ,, 1.34 ,, 0.22 ,, 22 Sek.	111
Connectiont (v)  Monaction (v)  Monaction (v)	20.84% 3.04 0.758 0.758 0.185 0.185 1.07	4.05 "	1.440 " 2.59 " 0.46 " 4 Sek. 9	178 43 cm 20 "
Connecticut (k) To Holzheim (Hauptgut)	16.82% 3.32 " 0.610 " 2.098 " 0.612 "	3.60, 6.35, 0.029, 0.509, 2.25,	1.21 " 1.59 " 1.06 " 5 Sek.	89 55 cm 19 "
nov bnalvraM Melvlaheim (Heuptgut).	14.44% 3.29 " 0.812 " 1.870 " 0.608 " 3.52 "	4.00,, 3.33,, 0.028,, 0.413,,	1.09 " 3.04 " 0.74 " 8 Sek.	22 cm
Bestandteile.			<u> </u>	Zani der Biatter in 1 Kilogramm Tabak Blattlange Battlange Battbreite Germen

X it
8
=
Werte
6
elwerte aus vo
YOT
Š
9
henden
vorstehenden Tabakuntersuchungen von im Elsass (
4
8
ba
ᅎ
₫
0
7
$\overline{\mathbf{c}}$
E
3
9
8
_
≤
3
ingen von im
3
m
76
isas:
Eisass
90
۵
<u>•</u>
=
80
2
2
9
_
7
ę
으
=
R
9

	Kalk	Chlor	ersäurehorsäure	herextr	harzartice Be-	•_		ckstoff	
	 12 Sek.	1.17 <sub>n</sub> 3.912 <sub>n</sub>	0.402 "	1.75 "	0.221 " 1.28 "	2.836 "	0.343 "	19.27 % 3.47 <sub>n</sub>	1888er Ausländischer
	8 Sek.		0.360 "	2.03 "	0.246 <sub>n</sub> 1.42 <sub>n</sub>	2.032 "	0.672 "	19.27 % 20.56 % 20.01 % 15.07 % 3.47 , 3.13 , 3.26 , 2.49 ,	1888 <sup>er</sup> Einheimischer
* 100.00* - 5000 170000	 10 Sek.	1.391 " 3.700 "	3	1.940 "	0.238 " 1.373 "	2.300 "	0.562 , 0.504 , 0.628 ,	20.01 % 3.26 <sub>"</sub>	1888er Gesamttabak
H	10 Sek. 17 Sek. 25 Sek. 21 Sek.	0.575 " 2.53 "	0.472 "	3.80 ,	0.233 , 1	1.753 "	0.504 "	15.07 % 2.49 <sub>n</sub>	1889 <sup>er</sup> Ausländischer
		0.924 " 3.63 "	0.546 ,	3.52 ,	0.181 " 1.05 "	2.111 "		18.26 % 2.92 "	1889 <sup>er</sup> Einheimischer
		0.749 " 3.08 "	3 3	3.66 "	0.207 " 1.198 "	1.93 "	0.566 , 0.685 ,	16.67 % 2.70 "	1889 <sup>er</sup> Gesamttabak
	2.14 " 0.62 " 18 Sek.	2.27 , 1.72 ,	0.086	3.92 " 5.6 "	0.344 2.00 "	2.210 "	0.685 "	17.61 % 3.24 <sub>n</sub>	1890er Ausländischer
	25 Sek	2.19 " 1.78 "		3.43 "	).422 " 2.44 "	2.822 "	0.711 , 0.690 ,	18.16 % 3.91 <sub>n</sub>	1890er Einheimischer
	2.14 " 0.62 " 20 Sek.	2.25	0.086	3.82 , 5.6 ,	0.360 " 2.08 "	2.332 ,	0.690 "	17.72 % 3.34 "	1890er Gesamttabak
	2.14 0.62 17 Sek.	1.671 , 2.362 ,	0.241 ,	3.71 " 5.6 "	0.306 <sub>"</sub> 1.777 <sub>"</sub>	2.148 "	0.611 "	17.36 % 3.13 "	1888/90er Ausländischer
	18 g		0.546 » 0.380 »	3.07 "	0.268 " 1.553 "	2.263 "	0.664 "	17.36 % 19.26 % 3.13 <sub>m</sub> 3.233 <sub>m</sub>	1888/90er Einheimischer
	2.14 0.62 17 Sel	1.596 2.682	0.356	3.47 5.6	0.292 1.694,	2.190	0.631,	17.67° 3.17,	1888/90er Gesamttabak

Die aus drei Jahrgängen hier untersuchten Tabakproben stellen keineswegs Typen der elsässischen Tabake von 1888 bis 1890 vor, sodass ihr Vergleich etwa ein Bild von den Qualitätsunterschieden der drei Jahrgänge gäbe. Die Zusammenstellung soll uns vielmehr lehren, in welcher Weise die durch die Analyse uns bekannt gewordenen Bestandteile von Einfluss sind auf die in der Brennbarkeit (Glimmdauer) zum Ausdruck kommende Gesamtqualität jedes Tabaks. Ich bedaure, dass ich nicht alle Untersuchungen gleichmässig vollständig habe liefern können; die Menge des mir zur Verfügung stehenden Materials machte dies für eine ganze Anzahl von Proben unmöglich.

Dennoch wird die aus den 23 elsässischen Proben berechnete Durchschnittszusammensetzung in vieler Hinsicht einen brauchbaren Vergleichsmittelpunkt für die einzelnen Tabake bieten.

Als reelles Vergleichsmaterial für unsere elsässischen Tabake ist ausserdem ein zartblätteriger und sehr gut brennender, in Friedrichsthal bei Karlsruhe in Baden gezogener 1890 er Tabak holländischer Abkunft (Amersfoorter) ganz eingehend untersucht worden.

Die Feststellung der Anzahl von Blättern, welche auf 1 kg Gewicht gehen, kann, besonders in Verbindung mit Angaben über Blattlänge und Blattbreite, als annähernder Massstab für die Zartheit des Blattes gelten. Die Blattmessungen waren ferner ursprünglich zu dem Zweck vorgenommen worden, um den Wert der betreffenden Sorte als Deckblatt oder als Umblatt beurteilen zu können; sie liessen sich aber leider nicht überall ausführen, weil ein Teil des Materials schon bei der Einlieferung an die Versuchs-Station dürrtrocken, spröde und brüchig geworden war.

Der vorzüglich brennende Amersfoorter von Friedrichsthal hat im Vergleich zur elsässischen Gesamtdurchschnittsqualität viel Asche und insbesondere sehr viel Kali, wenig Kalk und Magnesia, wenig Phosphorsäure, mittleren Chlorgehalt; von organischen Stickstoffverbindungen tritt nur das Nikotin stark hervor. Der Tabak ist auch reich an Harz, welches sonst die Verbrennlichkeit nicht in vorteilhaftem Sinne beeinflusst; dieser Nachteil wird aber durch das Zusammenwirken der für die Brennbarkeit günstigen Faktoren aufgehoben. Dabei hat

der Amersfoorter Tabak ein sehr zartes Blatt, welches bei 53 cm Länge und 22 cm Breite durchschnittlich nur etwa  $7^{1/2}$ g wiegt. Der Quadratmeter dieses Blattes hat demnach trocken ein Gewicht von 128 g, während er beispielsweise von den gemessenen 1889 er Geudertheimer Tabaken sich zu rund 160 g, von dem 1888 er Geispolsheimer zu 196 g, dem 1888 er Geudertheimer zu 224 g berechnet. Wenn wir die untersuchten elsässischen Tabake nach der Brennbarkeit in drei Gruppen teilen, von denen die schlecht brennenden eine Glimmdauer von weniger als 10 Sekunden, die mittelgut brennenden eine solche von 10 bis 20 Sekunden und die gut brennenden eine solche von mehr als 20 Sekunden zeigen, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

### A. Schlecht brennende Tabake.

Bezeichnung der Tabake.	Bemerkungen.
1888er Westhausener Einheimischer mit Haarmistdüngung.	Chlorgehalt über Mittel; viel Phosphorsäure; Blatt sehr grob und feist; Harz-, Ammoniak- und Nikotinbestimmung fehlen zur Begrün- dung der schlechteu Brennbarkeit.
1888er Westhausener Mary- land m.Haarmistdüngung.	Gesamtstickstoff über Mittel; viel Kali; viel Phosphorsäure; Blatt grob und feist; Harz-, Ammoniak- und Nikotinbestimmung fehlen.
1888er Geispolsheimer Einheimischer.	Viel Asche; viel Chlor; Ammoniakstickstoff über Mittel, bei wenig Gesamtstickstoff und wenig Nikotin; wenig Harz; ziemlich grobes Blatt.
1888er Westhausener Ein- heimischer ohne Haar- mistdüngung.	Gesamtstickstoff über Mittel; grobes Blatt; Harz-, Ammoniak- und Nikotinbestimmung fehlen; der Tabak steht nahe an der Grenze der mittelgut brennenden.
1890er Holzheimer Connecticut (k) und (v).	Sehr viel Chlor; sehr wenig Kali; viel Ammo- niak; viel Harz; viel Phosphorsäure; Blatt ungleichmässig.
1890er Holzheimer Mary- land.	Viel Chlor; ausserordentlich wenig Kali; viel Kalk; viel Ammoniak; viel Harz; sehr viel Nikotin; ziemlich grobes Blatt: 1 qm = 186 g.

# B. Mittelgut brennende Tabake.

Bezeichnung der Tabake.	Bemerkungen.
1888° Geudertheimer Mary- land.	Viel Asche; Chlor etwas über Mittel; viel Kali; Gesamtstickstoff über Mittel; wenig Ammoniak; ziemlich viel Neutralstickstoff; wenig Harz; mittelfeines Blatt: 1 qm — 174 g.
1888er Westhausener Mary- land ohne Haarmistdüng- ung.	Wenig Chlor; ziemlich viel Kali; Gesamtstick- stoff über Mittel; Harz-, Ammoniak- und Nikotinbestimmung fehlen; mittelfeines Blatt.
1888 Geudertheimer Einheimischer	Ziemlich viel Asche; nahezu mittlerer Chlor- gehalt; viel Kali; grobes Blatt: 1 qm — 224 g.
1889er Geispolsheimer Maryland.	Wenig Chlor; wenig Stickstoffverbindungen, auch wenig Nikotin; viel Harz; zartes Blatt: 1 qm — 132 g; steht nahe an der Grenze der gut brennenden Tabake.
1889er GeudertheimerMary- land.	Wenig Asche; wenig Chlor; wenig Stickstoff- verbindungen; wenig Harz; mittelfeines Blatt: 1 qm = 160 g.
1889er Geudertheimer Connecticut.	Sehr wenig Chlor; viel Phosphorsaure; viel Salpetersaure; wenig Nikotin; mittelfeines Blatt: 1 qm = 162 g.
1890er Westhausener Con- necticut Hauptgut.	Ziemlich viel Chlor; wenig Kali; Stickstoffge- halt über Mittel; viel Ammoniak; viel Neu- tralstickstoff; Harzgehalt unter Mittel; mittel- feines Blatt.
1890er Westhausener Ein- heimischer Hauptgut.	Viel Chlor; wenig Kali; Stickstoffgehalt über Mittel; viel Ammoniak; ziemlich viel Neu- tralstickstoff; viel Harz; ziemlich grobes Blatt.

## C. Gutbrennende Tabake.

Bezeichnung der Tabake.	Bemerkungen.				
1889er Westhausener Con- necticut Sandblatt.	Wenig Asche; sehr wenig Chlor; Kali unter Mittel; sehr wenig Stickstoff; wenig Ammo- niak; wenig Neutralstickstoff; wenig Nikotin; sehr viel Harz; zartes Blatt.				
1889er Westhausener Ein- heimischer Sandblatt.	Viel Kali; viel Salpetersäure; Stickstoffver- bindungen unter Mittel, auch wenig Nikotin; zartes Blatt.				
1889er Geudertheimer Ein- heimischer Hauptgut.	Sehr viel Kali; sehr wenig Chlor; viel Phosphorsäure; viel Salpetersäure; Gesamtstickstoff über Mittel; viel Ammoniak; ziemlich viel Neutralstickstoff; wenig Harz; mittelfeines Blatt: 1 qm — 162 g.				

Bezeichnung der Tabake.	Bemerkungen.
1890er Osthausener Con- necticut Hauptgut.	Ziemlich viel Asche; viel Chlor; Phosphorsäure- bestimmung fehlt; wenig Stickstoffverbin- dungen, aber viel Nikotin; viel Harz; zartes Blatt.
1890er Westhausener Mary- land Hauptgut.	Wenig Kali; Phosphorsäurebestimmung fehlt; ziemlich viel Stickstoffverbindungen, auch viel Nikotin; ziemlich viel Harz; zartes Blatt.
1890er Westhausener Mary- land Sandblatt.	Ziemlich viel Asche; viel Chlor; Phosphorsäure- bestimmung fehlt; ziemlich viel Stickstoff- verbindungen, aber wenig Nikotin; viel Harz; zartes Blatt.
1890er Westhausener Con- necticut Sandblatt.	Chlorgehalt etwas über Mittel; Phosphorsäure- bestimmung fehlt; wenig Ammoniak; viel Neutralstickstoff; sehr wenig Nikotin; viel Harz; zartes Blatt.
1890er Westhausener Einheimischer Sandblatt.	Wenig Kali; Phosphorsäurebestimmung fehlt; viel Stickstoffverbindungen, insbesondere viel Nikotin, wenig Harz; zartes Blatt.

Diese Tabellen gestatten uns, folgende Schlüsse in betreff des Einflusses der wichtigsten Bestandteile auf die Qualität des Tabaks zu ziehen:

Die Brennbarkeit eines Tabaks wird erhöht in erster Linie durch reichliche Mengen von Kali, besonders durch Kali in Verbindung mit organischen Säuren, welches in der Asche sich als Karbonat vorfindet; sodann durch eine zarte Struktur des Blattes; zart sind Blätter mit 150 oder weniger als 150 g Gewicht pro qm¹) trockner Blattfläche; ferner in geringerem Grade durch reichliche Mengen organischer Stickstoffverbindungen, insbesondere Nikotin, welches zugleich einen bestimmten Einfluss auf die Gesamtqualität ausübt; endlich durch einen merklichen Gehalt an Salpeter.

Die Brennbarkeit des Tabaks wird benachteiligt vor allem durch reichliche Mengen von Chlorverbindungen;<sup>2</sup>)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für die Berechnung des Flächeninhalts eines Blattes habe ich die Form desselben als Trapezoid, Länge und Breite als die beiden Diagonalen angenommen, sodass der Flächeninhalt gleich dem halben Produkt aus den beiden Diagonalen ist.

<sup>3)</sup> Ich kann die an elsässischen Tabaken über den spezifischen schädlichen Einfluss des Chlors auf die Verbrennlichkeit des Tabaks gemachten Erfahrungen nicht durch die Deutungen für widerlegt halten, welche in betreff des Chlors A. MAYER (Versuchs-Stationen XXXVIII, S. 137) aus seinen Glimmyersuchen mit Papier ableitet. (Vgl. weiter unten.)

ferner durch eine grobe Struktur des Blattes; grob sind Blätter mit 200 oder mehr als 200 g Gewicht pro qm trockner Blattfläche; in geringerem Grade durch merkliche Mengen von Ammoniaksalzen; durch hohen Phosphorsäuregehalt; durch Reichtum an Harz; durch viel Kalksalze.

Entgegengesetzte Einflüsse können im Tabak sich gegenseitig schwächen, ja der stärkere kann die Wirkung des geringeren auch ganz aufheben. Diese Verhältnisse erschweren oft das Erkennen des Einflüsses eines einzelnen Bestandteiles in solch einem Material wie der Tabak.

Deshalb hat schon früher Nessler 1) und nach ihm A. Mayer 2) Studien über das Glimmen an imprägnierten Papieren gemacht, aus denen zu entnehmen ist, dass die Glimmdauer von Papier durch Imprägnieren mit Kalisalzen, mit Salpetersäureverbindungen verlängert, durch Ammoniak-, Kalk- und Magnesiasalze sowie durch reichliche Mengen von Chlorverbindungen verkürzt wird.

MAYER spricht sich im allgemeinen auch über den Einfluss von Harz und Eiweisskörpern aus; hierüber sowie über die Wirkung phosphorsaurer Salze habe ich selbst im Anschluss an die Tabakuntersuchungen eine Reihe von Versuchen gemacht, von denen ich hier nur das Wichtigste mitteilen will:

Zum Imprägnieren wurde einerseits Filtrierpapier, welches an sich nur 3 Sekunden glimmte, andrerseits gelbes Strohpapier von 15 Sekunden Glimmdauer benutzt. Beide Arten von Papier wurden mit 2 prozentigen Lösungen von Kalium- und von Natriumphosphat, ferner mit einer 3 prozentigen alkoholischen Fichtenharzlösung, und endlich mit einer Lösung von 10 g frischem, flüssigem, durch ein Tuch gedrücktem Hühnereiweiss in 100 ccm Wasser getränkt und langsam an der Luft getrocknet.

	Es glimmte						
	_		Filtrierpap	ier		Strohpapi	er
mit	Kaliumphosphat	0	Sekunden;	kohlt	5	Sekunden;	kohlt
"	Natriumphosphat	5	;;	27	9	"	77
"	Harz	2	,,		8	77	
"	Eiweiss	<b>3</b> 0	"		<b>50</b>	,,	
mg	etränkt	3	"		15	"	

<sup>1)</sup> Nessler, der Tabak. Mannheim 1867.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchs-Stationen XXXVIII, 130.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Phosphate, vor allem Kaliumphosphat, und Harze die Glimmdauer sehr stark beeinträchtigen, dass dagegen Eiweisskörper unter den hier gegebenen Verhältnissen dieselbe fördern.

Wenn nun auch das hier geprüfte Eiweiss und Harz verschieden von den Eiweisskörpern und Harzen im Tabak sind, so ist durch diese Resultate dennoch ein Fingerzeig für die Deutung der Beobachtungen bei den Tabaken gegeben.

In unsern untersuchten elsässischen Tabakproben haben sich demnach die Wirkungen der verschiedenen Bestandteile auf die Brennbarkeit in folgender Weise geltend gemacht:

1. Der günstige Einfluss von einem reichlichen Kaligehalt, insbesondere von viel an organische Säuren gebundenem Kali, also zugleich von viel organischen Säuren, ist hervortretend und Ausschlag gebend:

bei dem 1889<sup>er</sup> Westhausener einheimischen Tabak; er wird verstärkt durch geringen Chlorgehalt:

bei dem 1889<sup>er</sup> Geudertheimer einheimischen Tabak; er wird beeinträchtigt durch ziemlich viel Chlor:

bei dem 1888er Geudertheimer Maryland;

er wird beeinträchtigt durch grobes Blatt:

bei dem 1888er Geudertheimer einheimischen Tabak;

bei dem 1888er Westhausener Maryland ohne Haarmist,

bei dem 1888<sup>er</sup> Westhausener einheimischen Tabak ohne Haarmist;

er wird gestört durch viel Chlor:

bei dem 1888er Geispolsheimer;

er wird gestört durch viel Phosphorsäure und ziemlich viel Chlor:

bei dem 1888er Westhausener Maryland mit Haarmist.

2. Der günstige Einfluss des Zurücktretens von Chlorverbindungen ist für die Brennbarkeit Ausschlaggebend:

bei dem 1889er Westhausener Connecticut,

bei dem 1889er Geudertheimer Maryland;

er wird beeinträchtigt durch viel Harz:

bei dem 1889<sup>er</sup> Geispolsheimer einheimischen Tabak; er wird beeinträchtigt durch viel Harz und ziemlich viel Phosphorsäure:

bei dem 1889er Geudertheimer Connecticut.

3. Der vorteilhafte Einfluss einer zarten Struktur des Blattes macht sich geltend bei allen Sandblatttabaken und bei den Connecticut- und Marylandtabaken aller Jahrgänge im Vergleich zu den Tabaken einheimischen Gewächses.

4. Der günstige Einfluss reichlicher Mengen orga-

nischer Stickstoffverbindungen tritt hervor:

r-- -- -

bei dem 1890<sup>er</sup> Westhausener einheimischen Sandblatttabak, bei dem 1890<sup>er</sup> Westhausener Maryland-Haupttabak.

Beide Tabake sind insbesondere reich an Nikotin.

Viel Nikotin unter Zurücktreten der übrigen Stickstoffverbindungen, vor allem auch Zürücktreten von Ammoniaksalzen finden sich:

bei dem 1890er Osthausener Connecticut.

Die gute Wirkung eines reichlichen Stickstoffgehalts wird beeinträchtigt durch viel Chlor, Harz und Ammoniaksalze:

bei den 1890er Westhausener und Connecticut-Haupttabaken; gestört durch viel Phosphorsäure und ziemlich viel Chlor:

bei dem 1888er Westhausener Maryland mit Haarmist.

5. Die Erhöhung der Brennbarkeit durch reichlichen Salpetergehalt macht sich geltend:

bei dem 1889<sup>er</sup> Geudertheimer einheimischen Haupttabak und bei dem 1889<sup>er</sup> Westhausener einheimischen Sandblatttabak; sie wird beeinträchtigt durch viel Harz:

bei dem 1889er Geudertheimer Connecticut-Haupttabak.

6. Ein ungünstiger Einfluss auf die Brennbarkeit des Tabaks durch reichlichen Chlorgehalt tritt hervor:

bei den 1890<sup>er</sup> Holzheimer Tabaken; derselbe wird gemildert durch viel Kali:

bei dem 1888<sup>er</sup> Geispolsheimer einheimischen Tabak; derselbe wird gemildert durch viel organische Stickstoffverbindungen und zartes Blatt:

bei dem 1890er Westhausener Connecticut und einheimischen Tabak:

derselbe wird aufgehoben durch viel organische Stickstoffverbindungen und zartes Blatt:

bei dem 1890er Westhausener Maryland-Sandblatttabak; derselbe wird aufgehoben durch insbesondere viel Nikotin und zartes Blatt:

bei dem 1890er Osthausener Connecticut.

7. Die Benachteiligung der Brennbarkeit durch Mangel an Kali zeigt sich:

bei den 1890er Holzheimer Tabaken;

sie wird gemildert durch viel Stickstoffverbindungen:

bei den 1890er Westhausener einheimischen und Connecticut-Haupttabaken;

sie wird aufgehoben durch viel Stickstoffverbindungen, insbesondere viel Nikotin, und zartes Blatt:

bei den 1890er Westhausener Maryland-Hauptgut- und einheimischen Sandblatttabaken.

8. Die ungünstige Wirkung einer groben Blattstruktur wird ersichtlich:

bei den 1888<sup>er</sup> Westhausener und Geispolsheimer Tabaken; sie wird gemildert durch viel Kali:

bei dem 1888er Geudertheimer einheimischen Tabak.

9. Der ungünstige Einfluss eines hohen Harzgehaltes macht sich geltend:

bei dem 1889er Geispolsheimer und den 1890er Holzheimer Tabaken:

er wird gemildert durch viel organische Stickstoffverbindungen:

bei dem 1890er Westhausener einheimischen Tabak; er wird aufgehoben durch sehr wenig Chlor, wenig Ammoniaksalze und zartes Blatt:

bei dem 1889<sup>er</sup> Westhausener Connecticut - Sandblatttabak; er wird aufgehoben durch wenig Ammoniaksalze, viel Nikotin und zartes Blatt:

bei dem 1890er Osthausener Connecticut;

er wird aufgehoben durch viel organische Stickstoffverbindungen und zartes Blatt:

bei dem 1890er Westhausener Maryland - Sandblatttabak.

10. Die nachteilige Wirkung von viel Phosphorsäure tritt hervor:

in den 1888<sup>er</sup> Westhausener einheimischen und Marylandtabaken mit Haarmist,

in dem 1890er Holzheimer Connecticut (k);

sie wird gemildert durch viel Salpetersäure:

in dem 1889er Geudertheimer Connecticut;

sie wird gemildert durch viel Kali- und viel Stickstoffverbindungen:

in dem 1889er Geudertheimer einheimischen Tabak.

11. Die Verminderung der Glimmdauer durch viel Ammoniakverbindungen ist ersichtlich:

bei dem 1888er Geispolsheimer,

bei den 1890er Holzheimer Maryland und Connecticut (v); sie wird gemildert durch viel organische Stickstoffverbindungen;

bei den 1890<sup>er</sup> Westhausener einheimischen und Connecticut-Haupttabaken;

sie wird aufgehoben durch sehr viel Kali, sehr wenig Chlor und viel organische Stickstoffverbindungen:

bei dem 1889<sup>er</sup> Geudertheimer einheimischen Tabak; sie wird aufgehoben durch viel organische Stickstoffverbindungen, insbesondere viel Nikotin:

bei dem 1890er Westhausener Maryland.

12. Der ungünstige Einfluss von viel Kalksalzen zeigt sich:

bei dem 1890er Holzheimer Connecticut (v) und Maryland.

Die hier mit Tabaken und mit imprägnierten Papieren gemachten Erfahrungen bieten Veranlassung, die von A. MAYER<sup>1</sup>) gegebenen Erklärungen für das Glimmen im allgemeinen nach einigen Richtungen zu ergänzen bezw. auch etwas abzuändern.

Es erscheint mir vollständig richtig, wenn Mayer die Begünstigung des Glimmens durch Imprägnieren mit Sauerstoffsalzen der Alkalien, vor allem mit kohlensauren und salpetersauren Akalien auf deren leichte Überführbarkeit in Metalloxyd und Reduktion zu Metall durch glühende Kohle, sodann energische Selbstoxydation des Metalls und Wiederholung des Reduktionsprozesses durch Kohle zurückführt. Hierbei oxydiert also das Metalloxyd den Kohlenstoff; das Metall zieht jeweils mit grosser Energie neuen Sauerstoff aus der Luft an, um ihn wieder an Kohle abzugeben, wirkt also gewissermassen nur als Sauerstoffüberträger. Salze, welche das Metalloxyd nicht freigeben, wie Phosphate, Silikate, sodann Basen, welche den Sauerstoff an glühende Kohle nur sehr schwer abgeben, wie alkalische Erden (Kalk), begünstigen auch das Glimmen nicht.

<sup>1)</sup> Versuchs-Stationen XXXVIII, 134 ff.

Alkalisalze organischer Säuren liefern an sich für die Verbrennung aus der Sänre viel Sauerstoff, und nach ihrer eignen Verbrennung entstehen aus ihnen günstig wirkende Alkalikarbonate.

Bei den Chloriden der Alkalien aber wird infolge der verhältnismässig sehr geringen Affinität des Kohlenstoffs zum Chlor eine ähnliche vorübergehende Bildung freien Metalls kaum stattfinden.

Wenn trotzdem bei einem an sich schlecht glimmenden Papier durch schwaches Imprägnieren mit Chlorkalium und Chlornatrium eine Verlängerung der Glimmdauer beobachtet wird, so glaube ich, dass dies mehr in der Begünstigung der physikalischen, als der chemischen Bedingungen für das Glimmen seinen Grund hat.

MAYER hat selbst schon darauf hingewiesen, dass leicht mit Flamme brennende Körper nach dem Verlöschen der Flamme schwer fortglimmen und umgekehrt. Die Ursache hierfür dürfte in erster Linie darin zu suchen sein, dass das Glimmen fester Körper eine höhere Entzündungstemperatur erfordert, als das Verbrennen entzündlicher Dämpfe mit Flamme. Beim Brennen mit Flamme wird nun das zur Verbrennung kommende Papierteilchen weniger durch Vermittelung eines glimmenden Nachbarteilchens, als durch den glühenden Kohlenstoff der Flamme auf die Entzündungstemperatur erhitzt. Dabei schreitet der Prozess der trocknen Destillation unter Verlust von Wasser und Entstehung kohlereicher, schwerer entzündlicher Produkte der Flamme etwas voraus. Wenn nun die Flamme erlischt und damit die weissglühende Kohle derselben verschwindet, so genügt die niedrige Entzündungstemperatur des Papiers nicht für die Verbrennung des kohlereichen Randes, es findet kein Fortglimmen statt. Durch schwache Imprägnation mit Salzen wird aber die Abscheidung eines kohlereichen schwerverbrennlichen Randes unter Entweichen von Wasserdämpfen vermindert und jedenfalls die Verbrennungstemperatur der glimmenden Teilchen erhöht, ähnlich wie der Siedepunkt des Wassers durch Auflösen von Salzen in demselben erhöht wird. Damit wird auch die Fortpflanzung der Verbrennung durch die glimmenden Teilchen an die weniger stark verkohlten Nachbarteilchen erleichtert, und das Papier glimmt fort.

Hierzu kommt, dass, je höher die Entzündungstemperatur eines Körpers liegt, desto leichter die lodernde Flamme durch Luftzug zu löschen ist, dass für dieses Löschen der Flamme also eine um so geringere Temperaturerniedrigung genügt; dadurch wird es nach dem Verlöschen der Flamme dem glimmenden Rande um so leichter, auf der Entzündungstemperatur zu bleiben, — das Papier wird fortglimmen.

Bei reichlichen Mengen von Chloriden aber wirkt auch für das Verglimmen von Papier die Leichtschmelzbarkeit derselben erschwerend, indem die schmelzenden Salzteilchen, welche selbst keinen Sauerstoff abgeben können, um das Papier eine Hülle bilden, welche den Sauerstoff abschliesst und nun durch trockne Destillation Kohle mit sehr hoher Entzündungstemperatur entstehen lässt, für welche nach dem Verlöschen der Flamme die verhältnismässig niedrige Verbrennungstemperatur des Papieres zum Weiterglimmen nicht genügt.

Für die Verhältnisse beim Tabak wird nun die oben besprochene Wirkung der Erhöhung der Glimmdauer des Papiers durch Chloride so gut wie gar nicht in Betracht kommen. Denn durch den Reichtum des Tabaks an den übrigen Salzen. durch den Gehalt an Eiweisskörpern und anderen stickstoffhaltigen und kohlenstoffreichen organischen Substanzen ist die Entzündungstemperatur des Tabaks an sich eine viel höhere, als die des Cellulosepapiers; er neigt an sich schon viel weniger zum Verbrennen mit Flammen, als zum Glimmen. Es kann für den Tabak also nur die durch Leichtschmelzbarkeit und Nichtreduzierbarkeit zu Metall verschlechternde Wirkung der Chloride auf die Verbrennlichkeit Ausschlag gebend sein, die aber, wie wir ja aus den Tabak-Untersuchungen zur Genüge kennen gelernt haben, durch Zusammenwirken der entgegengesetzten, die Verbrennlichkeit begünstigenden Faktoren geschwächt oder aufgehoben werden kann.

Daher verdient der Vorschlag, schlechtbrennende Tabake durch 24 stündiges Auslaugen und Imprägnieren mit halbprozentigen Lösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Kalium besser glimmend zu machen, ernste Beachtung.

In noch höherem Grade, als den Chloriden, kommt den Alkaliphosphaten infolge ihrer Leichtschmelzbarkeit (auch wegen ihrer Schwerreduzierbarkeit) ein nachteiliger Einfluss auf die Verbrennlichkeit organischer Substanzen zu, der selbst bei imprägniertem Papier sich stark geltend macht. Für den Tabak tritt derselbe nur deshalb ziemlich zurück, weil die Quantität der Phosphorsäure im Tabak fast nie  $^{1}/_{2}$   $^{0}/_{0}$  überschreitet, während der Chlorgehalt durch unzweckmässige Düngung auf mehr als 3  $^{0}/_{0}$  steigen kann. Wo durch reiche Superphosphat düngung aber der Phosphorsäurekonsum des Tabaks abnorm gesteigert wird, da macht sich in der Verbrennlichkeit die nachteilige Wirkung eines hohen Phosphorsäuregehalts empfindlich geltend.

Verhältnismässig leicht erklärt sich nach dem oben Gesagten auch der verschlechternde Einfluss des Harzes auf die Verglimmbarkeit, selbst von Papier. Harze haben trotz ihres hohen Kohlenstoffgehaltes eine noch niedrigere Entzündungstemperatur als Cellulose, weil sie schon bei geringer Erhitzung ausserordentlich reichliche Mengen leicht flammender Destillationsprodukte entwickeln Die Flamme erlischt daher ausserordentlich schwer; denn so lange der Luftzug, welcher das Verlöschen bewirken soll, die Temperatur des brennenden Körpers nicht unter den Entzündungspunkt der entwickelten brenzlichen Dämpfe erniedrigt, bleibt die Flamme erhalten. Ist aber einmal die Abkühlung so weit erfogt, dass die Dämpfe nicht mehr brennen können, dann ist die Temperatur auch nicht genügend. um den kohlereichen Rand auf dessen viel höherem Entzündungspunkt zu erhalten, es kann mithin kein Fortglimmen stattfinden. Daher kommt es, dass Tabake, welche so harzreich sind, dass sie lange flammen, nach dem Verlöschen der Flamme schlecht glimmen.

In dem Atherextrakt unserer Tabakanalysen haben wir harz- und fettartige Körper leider vereinigt. Fette aber haben eine viel höhere Entzündungstemperatur, als Harze, und unterhalten daher das Verglimmen. Es ist also auch leicht möglich, dass da, wo wir keinen wesentlich verschlechternden Einfluss eines hohen Gehalts an Ätherextrakt auf die Brennbarkeit wahrnehmen, dieser Atherextrakt fettreicher, wo aber eine schlechte Verglimmbarkeit Hand in Hand geht mit hohem Gehalt an Ätherextrakt, der letztere harzreicher ist. Bei künftigen Tabaksanalysen werde ich eine Scheidung von Fett und Harz durch Verseifung des Ätherextraktes zu bewerkstelligen suchen.

Die stickstoffhaltigen Substanzen mit Ausnahme des Ammoniaks (Eiweisskörper und auch Nikotin, soweit letzteres überhaupt verbrennt,) müssen vom gleichen Gesichtspunkte aus als schwer entzündlich das Glimmen befördern, wie dies die Verglimmungsversuche bei mit Eiweiss imprägniertem Papier bestätigen, dessen Entzündungstemperatur durch das Imprägnierungsmittel erheblich erhöht wird.

Es erübrigt nur noch, einige Worte über den Einfluss der zarten oder groben Struktur des Tabakblattes auf dessen Verbrennlichkeit zu sagen.

Dieser Einfluss wird im wesentlichen auf den leichteren oder erschwerten Zutritt der für die Verbrennung erforderlichen äusseren Luft zurückzuführen sein.

Stellen wir uns das Blatt als eine Fläche von mehreren übereinander gelagerten Zellenschichten vor, so werden für das Verglimmen die oberste und unterste Schicht (äussere Zellen) a einen sehr vollkommenen, die inneren, von anderen Schichten unter- und überlagerten Zellen b einen sehr mangelhaften Luftzutritt haben.



Auch wenn wir das Blatt vom Querschnitt betrachten, so haben die Endzellen der oberen und unteren Schicht  $\alpha$  von zwei Seiten Luftzutritt, und die Nachbarzellen  $\delta$ , welche an den ersteren anglimmen sollen, wenigstens von einer Seite. In den inneren Zwischenschichten aber haben die Endzellen  $\beta$  Luftzutritt von einer, deren Nachbarzellen  $\gamma$  von keiner Seite.

Je mehr äussere Zellen also im Vergleich zu inneren vorhanden sind, d. h. je dünner das Blatt ist, desto vollkommener wird der Luftzutritt beim Verglimmen des Blattes sein; je mehr innere Zellen im Vergleich zu äusseren da sind, d. h. je dicker das Blatt, desto unvollkommener der Luftzutritt.

Beispielsweise käme bei einem Blatt aus 3 Schichten auf je 2 äussere Zellen 1 innere; bei einem Blatt aus 4 Schichten

kämen je 2, bei 6 Schichten je 4 innere Zellen auf 2 äussere Zellen. Daher wird es erklärlich, dass dünne, zarte Blätter wesentlich besser brennen, als dicke, grobe Blätter. — —

Vorliegende Studie ist erst eine Anfangsarbeit. Sie wird später vor allen Dingen durch Untersuchung von Tabaken aus den verschiedenen Parzellen der oben erwähnten Düngungsversuche — und zwar vor und auch nach der Fermentation der Proben in der Kaiserlicheu Tabakmanufaktur zu Strassburg — ergänzt werden.

### Mitteilungen

aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Kgl. Japanischen land- und forstwirtschaftlichen Instituts zu Tokio (Komaba).

# XVI. Untersuchungen über die Veränderungen der Futtermittel beim Einsäuern in Mieten.

Von

Dr. O. KELLNER (Ref.), Y. KOZAI und Y. MORI.

Nachdem sich in früheren, in Gemeinschaft mit J. Sawano unternommenen Arbeiten herausgestellt hatte, dass die Zersetzung der stickstoffhaltigen Bestandteile der Futtermittel in Mieten unter Umständen von einer Bildung von Ammoniak begleitet ist und letzteres teilweise oder ganz vor der Analyse während des Trocknens entweicht, hatten wir quantitative Versuche ausgeführt, um zu ermitteln, welchen Umfang der auf diese Weise entstehende Verlust annehmen kann, und in welchem Verhältnis derselbe zu dem gesamten Stickstoffverlust steht, den man in Versuchen über die Bereitung des Sauerfutters bis dahin stets wahrgenommen und den chemischen Vorgängen in den Mieten zugeschrieben hatte 1). Da die grössten Verluste im allgemeinen bei den stickstoffreichen Leguminosen beobachtet worden waren, so hatten wir für unsere Versuche jungen Weissklee gewählt und kamen mit Hilfe dreier verschiedenen analytischen Methoden und bei Untersuchung des Klees in zwei verschiedenen Stadien der Säuerung übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass, wenn man das beim Trocknen entweichende Ammoniak berücksichtigt, im Sauerfutter sämtlicher Stickstoff wiedergefunden wird, der im ursprünglichen Futter vorhanden

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, 32. Bd., S. 57.

war<sup>1</sup>). Wir zogen aus dieser Thatsache den Schluss, dass bei der Gärung wasserreicher Futtermittel unter Luftabschluss ein merkbarer Stickstoffverlust nicht stattfindet, und hielten uns hierzu umsomehr berechtigt, als unsere Resultate mit einem Material erhalten waren, in welchem, wie bereits betont, erfahrungsgemäss grosse Verluste an Stickstoff zu erwarten und bei Nichtberücksichtigung des entweichenden Ammoniaks in unseren Versuchen mit genügend gesäuertem Material auch wirklich eingetreten waren.

Obwohl uns eine Wiederholung dieser Untersuchungen mit anderen Futtermitteln wünschenswert erschien, mussten wir dieselbe doch wegen anderer Arbeiten unterlassen, und entschlossen uns erst, den Gegenstand wieder aufzunehmen, nachdem unsere Resultate von anderer Seite in fehlerhafter Weise einer Prüfung unterzogen worden waren. Unsere Versuchsanstellung war dieselbe wie früher. Etwa 5 kg der frischen Futtermittel, von groben Stengeln und ungleichartigen Beimischungen befreit, wurden auf einer Häckselmaschine möglichst fein zerschnitten und gut gemischt. Ein Teil davon wurde gewogen, getrocknet und in üblicher Weise analysiert. Ein anderer Teil wurde in starke grosse Stöpselgläser eingestampft, verschlossen und die Stöpsel mit Draht befestigt und mit einer Paraffinschicht bedeckt. So vorbereitet wurden am 2. Oktober 1889 die Gläser 1 m tief in die Erde versenkt<sup>2</sup>). Nach Verlauf von 7-71/2 Monat wurde dann das fertige Sauerfutter, welches durchaus wohl geraten war und nicht die Spur von Schimmel zeigte, gewogen, gemischt, je 25 g ohne vorheriges Trocknen nach der Wilfarth'schen Modifikation des Kjeldahl'schen Verfahrens direkt oxydiert und aliquote Teile der hierbei erhaltenen Flüssigkeit für die weitere Bestimmung verwendet. Ein anderer Teil des Sauerfutters wurde ohne Zusatz zuerst bei 70-80°,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die kurze Darstellung, welche F. W. A. Woll (in dieser Zeitschrift, 36. Bd., S. 162) von unserer Versuchsmethode giebt, ist unrichtig. Er sagt, wir hätten "in einem Falle vor dem Trocknen die Probe (des Sauerfutters) mit verdünnter Salzsäure befeuchtet" und auf das hierbei gefundene Ergebnis unsere Schlüsse gebaut.

<sup>2)</sup> Es wäre wünschenswert gewesen, die Gefässe in eine frisch zu füllende Miete unterzubringen. Eine solche stand uns aber nicht zur Verfügung. An Stelle der Gläser liessen sich vielleicht auch starke Kautschukbeutel benützen.

darauf bei 95—98° C. getrocknet und diente ebenfalls zu Bestimmungen des Stickstoffs nach derselben Methode.

Folgende Materialien waren für die Versuche benützt worden:

- 1. Imperata arundinacea, ein hartes schilfartiges Gras.
- 2. Italienisches Raigras von sehr zarter Beschaffenheit.
- 3. Buchweizen, obere Teile der Pflanze im Stadium der Milchreife.
- 4. Maulbeerblätter.
- 5. Blätter einer Turnipsart (japanisch Daikon).

Von je 100 Teilen der angewandten Substanz wurden folgende Mengen Sauerfutter erhalten:

	Frisches Sauerfutter. Prozent des angewandten	Trockensubstanz. Prozent der ange-	Verlust an Trockensubstanz
	frischen Futters.	wandten Menge.	%
Imperata	99.1	99.5	0.5
Raigras	98.5	90.4	9.6
Buchweizen	99.5	83.4	16.6
Maulbeerblätter	97.9	87.6	12.4
Turnipsblätter	<b>95.2</b>	79.7	20.3

Den Beweis dafür, dass die Säuerung dieser Futtermittel in normaler Weise erfolgt war, liefern die folgenden Bestimmungen des auf Milchsäure berechneten Gehaltes des Sauerfutters an Gesamtsäure:

	Im frischen	In der
	Sauerfutter.	Trockensubstanz.
Imperata	0.824 %	2.35%
Raigras	0.943 ,	3.61 ,,
Buchweizen	0.790 ,,	5.06 ,
Maulbeerblätter	0.326 ,	1.21 ,,
Turnipsblätter	2.082 ,,	28.16 ,,

Die Bestimmungen des Gesamt-Stickstoffs ergaben folgende Zahlen:

	Ursprüngliches	Frisches Sauerfutter				
Imperata Raigras Buchweizen Maulbeerblätter	Futter. In der Trockensubstans. 1.56 % 2.99 ,, 3.18 ,, 3.94 ,,	bei direkter Oxydation. 0.540 % 0.847 , 0.599 , 1.211 ,	nach dem Trocknen ohne Zusatz. 0.531 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> 0.766 ,, 0.456 ,, 1.112 ,,			
Turnipsblätter	5.91 "	0.530 "	0.370 "			

Die ersten 4 dieser Futtermittel enthielten nur Spuren von Salpetersäure, die Turnipsblätter hingegen waren reich daran. Wurde in letzteren der Gesamt-Stickstoff ohne besondere Vorsichtsmassregeln nach der von Wilfarth modifizierten Kjel-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für diese Bestimmungen war das frische Sauerfutter mit starkem Alkohol extrahiert und aliquote Teile der Auszüge titriert worden.

Dahl'schen Methode bestimmt, so ergab sich ein Gehalt von nur  $5.19\,^{\circ}/_{\circ}$  in der Trockensubstanz. Wenn dagegen in der früher von mir angegebenen Weise 1) behufs Zerstörung der Salpetersäure die pulverisierte Substanz mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Eisenchlorür befeuchtet, nach einiger Zeit mit freier Salzsäure versetzt, zur Trockne gebracht und dann der Analyse unterworfen wurde, so ergab sich ein Gehalt von  $5.70\,^{\circ}/_{\circ}$  organischen Stickstoffs in der Trockensubstanz. Die direkte Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs nach Schloesing-Tiemann's Verfahren lieferte  $0.206\,^{\circ}/_{\circ}$ , entsprechend  $0.795\,^{\circ}/_{\circ}$  Salpetersäure. Hiernach stellt sich der Gehalt der wasserfreien Turnipsblätter auf  $5.91\,^{\circ}/_{\circ}$  Gesamt-Stickstoff.

In den gesäuerten Turnipsblättern wurde die Salpetersäure in einem aus 75 g frischen Materials in der Kälte hergestellten alkoholischen Auszuge nach demselben Verfahren bestimmt, wie in den frischen Blättern. Letzterer wurde nach Zusatz von Kalkmilch eingedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgelaugt und die auf ein kleines Volumen gebrachte Lösung der Analyse unterworfen. Hierbei entwickelte sich im ganzen ein Gasvolumen von nur 0.5 ccm. Die Salpetersäure war also während des Säuerungsprozesses bis auf Spuren verschwunden, ein Resultat, welches unsere frühere Beobachtung<sup>2</sup>) an Runkelblättern bestätigt.

Berechnet man nun, zunächst für die nitratfreien Futtermittel, wie viel von dem in 100 Teilen Trockensubstanz des ursprünglichen Materials vorhandenen Stickstoff in dem Sauerfutter wiedergefunden wurde, so erhält man folgende Zahlen:

	In 100 Teilen der	Hiervon wurd	e wiedererhalten:
	eingemieteten Trockensubstanz.	bei direkter Oxydation.	in dem ohne Zusatz getrockn. Sauerfutter.
Imperata	$1.56^{\circ}/_{\circ}$	1.54	1.51
Raigras	2.99 ,,	2.93	2.65
Buchweizen	3.18 ,,	3.20	2.44
Maulbeerblätter	3.94 ,,	3.95	3.63

Diese Ergebnisse liefern eine vollkommene Bestätigung unserer früheren Beobachtungen mit Klee und berechtigen zu folgenden Schlüssen:

Diese Zeitschrift, 24. Bd., S. 447 u. Zeitschrift f. physiol. Chemie, 12. Bd., S. 108.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, 26. Bd., S. 454.

- 1. Die chemischen Vorgänge während der Säuerung der Futtermittel unter Luftabschluss verursachen keinerlei merkbaren Verlustan Stickstoff, sofern das ursprüngliche Material frei ist von bestimmbaren Mengen Salpetersäure.
- 2. Beim Trocknen des Sauerfutters zum Zweck der Analyse entweicht Ammoniak durch Dissociation organischer Ammoniaksalze. In unseren Versuchen betrug der hierdurch hervorgerufene Verlust in Prozenten des angewandten Stickstoffs:

Imperata 8.2% Raigras 11.4 , Buchweizen 23.3 , Maulbeerblätter 7.8 ,

Sind die eingesäuerten Futtermittel arm an stickstoffhaltigen Stoffen, so kann es vorkommen, dass die Ammoniakbildung unterbleibt, oder, wie im obigen Versuch mit Imperata, einen nur geringen Umfang annimmt, weil in diesen Fällen die löslichen Stickstoffverbindungen wahrscheinlich zum grossen Teile zunächst zur Ernährung der Mikroorganismen dienen und durch ihre Umwandlung in protoplasmatische Substanz vor dem weiteren Zerfalle und der Überführung in Ammoniak geschützt werden 1). Möglicherweise ist die Quelle des Ammoniaks in den Amiden von der Art des Asparagins, Glutamins etc. zu suchen, welche jedoch in den stickstoffarmen Futtermitteln in vorgeschritteneren Vegetationsstadien bis auf Spuren verschwinden und sich auch nach dem Einmieten infolge der Fortdauer des nur schwachen Stoffwechsels wohl kaum in nennenswerten Mengen bilden werden. Da Amide dieser Art der Zersetzung leicht unterliegen, so wird wenigstens ein Teil des Ammoniaks des Sauerfutters aus ihnen stammen. In Futtermitteln, welche arm oder frei von ihnen sind, wie ausgelaugte Rübenschnitzel, Kartoffelpülpe etc., wird daher die Ammoniakbildung während der Säuerung eine geringere sein. Stickstoffverluste durch chemische Prozesse sind in diesen Fällen selbstverständlich ebenfalls ausgeschlossen. In stickstoffreichen oder noch lebhaft wachsenden grünen Pflanzen werden sowohl die ursprünglich vorhandenen, als die infolge des fortdauernden lebhafteren Stoff-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Siehe hierzu meine Ausführungen in dieser Zeitschrift, 37. Band, Seite 19.

wechsels entstehenden 1) echten Amide eine reiche Quelle für die Bildung von Ammoniak in den Mieten darstellen.

Hinsichtlich der nitrathaltigen Futtermittel hatten wir, wie bereits angegeben, schon in einer früheren Arbeit gefunden und konnten durch die vorliegende Untersuchung der gesäuerten Turnipsblätter bestätigen, dass die Salpetersäure durch die Vorgänge in den Mieten zerstört wird. Wir fanden in der Trockensubstanz der frischen Blätter:

Organischen Stickstoff 5.70  $^{\circ}/_{\circ}$  Nitrat-Stickstoff 0.21 , Gesamt-Stickstoff 5.91  $^{\circ}/_{\circ}$ 

Bei direkter Oxydation des frischen Sauerfutters wurde in der 100 Teilen ursprünglicher Trockensubstanz entsprechenden Menge gesäuerter Blätter wiedererhalten:

Organischer Stickstoff 5.30 % 0.00 ...

Der Gesamt-Verlust an Stickstoff beträgt hiernach 0.61 %, oder von 100 Teilen angewandten Stickstoffs 10.3%, welche Menge auf Rechnung der chemischen Vorgänge in den Mieten zu setzen ist. Wie man sieht, übertrifft dieser Verlust den Gehalt an Salpetersäure, welche nur 0.21% der ursprünglichen Trockensubstanz oder 3.5% des angewandten Stickstoffs betrug, ganz erheblich. Hieraus darf man schliessen, dass die Zerstörung der Salpetersäure, die offenbar mit einer Reduktion beginnt, noch andere Stickstoffverbindungen in Mitleidenschaft zieht. Zur Erklärung dieses Vorganges könnte man geneigt sein, die Hypothese Dietzell's heranzuziehen; indessen ist unser Versuch seiner Natur nach, insbesondere wegen der zu geringen Nitratmengen, nicht geeignet, eine sichere Grundlage für weitere Erörterungen zu bieten. Wir hoffen, auf anderem Wege der Lösung dieser Frage näher zu kommen.

Wurden die gesäuerten Turnipsblätter vor der Stickstoffbestimmung ohne Zusatz getrocknet, so fanden sich, auf die ursprünglich angewandte Trockensubstanz bezogen, nur noch  $3.90\,^{\rm o}/_{\rm o}$  Stickstoff vor. Der Gesamt-Verlust, einschliesslich des Nitratstickstoffs, stellt sich hiernach auf  $34\,^{\rm o}/_{\rm o}$  des angewandten Stickstoffs. Verglichen mit dem durch direkte Oxydation gefundenen Gehalt von  $5.30\,^{\rm o}/_{\rm o}$  ergiebt sich, dass hier durch das

<sup>1)</sup> E. Schulze, diese Zeitschrift, 35. Bd., S. 195.

Trocknen die sehr bedeutende Menge von 26.4% des im-Sauerfutter vorhandenen Stickstoffs in Form von Ammoniak entwichen ist.

bestimmten ferner die Verdaulichkeit der Wir Futtermittel vor und nach der Säuerung nach dem STUTZER'schen, kürzlich 1) etwas modifizierten Verfahren. Von der aus mehreren Schweinemägen bereiteten sauren Verdauungsflüssigkeit wurden 250 ccm auf 2 g lufttrockene Substanz verwendet und während zehnstündiger Einwirkung die Salzsäure durch allmählichen Zusatz auf 1% gebracht. Der durch Asbest filtrierte, gut ausgewaschene Rückstand wurde dann mit einem alkalischen Auszuge aus Rindspankreas genau nach Stutzer's Angaben behandelt. — Da die Anwesenheit grosser Mengen freier Säure im Sauerfutter an sich die Verdauung durch Magensaft beeinflussen, andererseits aber während des Trocknens die Löslichkeit und Verdaulichkeit der Eiweissstoffe verändern konnte, so haben wir unsere Versuche nicht bloss mit dem ohne Zusatz getrockneten Sauerfutter, sondern gleichzeitig noch in folgender Weise angestellt: je 200 g der gesäuerten Futtermittel wurden im frischen Zustande zur Entfernung der Säuren mit absolutem Alkohol in der Kälte längere Zeit digeriert und darauf so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte; der Rückstand wurde in den lufttrockenen Zustand übergeführt, gewogen, pulverisiert und dann mit der Verdauungsflüssigkeit behandelt. Die vom Alkohol aufgenommenen Stickstoffverbindungen wurden als vollkommen verdaulich betrachtet.

Unter Einrechnung des ursprünglichen Gehaltes des Sauerfutters an Ammoniak wurden folgende Verdauungs-Koeffizienten für das Rohprotein erhalten<sup>2</sup>):

		im sa	uerfutter
Imperata Raigras Buchweizen	In dem nicht gesäuerten Futter, 59.50 87.86 63.35	ohne Zusatz getrocknet. 69.48 79.75 62.11	nach Entfernung der Säuren. 68.07 87.21 67.93
Turnipsblätter	88.92	87.23	<b>87.9</b> 0

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, 36. Bd., S. 321.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> Die Verdauungscoeffizienten für die gesäuerten Maulbeerblätter waren 79.55 in dem getrockneten und 81.28 in dem von Säure befreiten Material. Bei den ursprünglichen Blättern stiessen wir in den Verdauungsversuchen während der Filtration auf zu grosse Schwierigkeiten.

Die Unterschiede zwischen den Verdauungs-Koeffizienten liegen, wie man sieht, nicht bei allen Futtermitteln in der gleichen Richtung. Im allgemeinen hat der Säuerungsprozess die Löslichkeit des Rohproteïns in den Verdauungsflüssigkeiten nicht ungünstig beeinflusst, in einigen Fällen, in welchen das ursprüngliche Material rohfaserreich und das darin vorhandene Rohproteïn weniger hoch verdaulich war, sogar merklich gesteigert. Letzteres wird durch folgende Zusammenstellung illustriert¹):

Verdauungs-Koeffizienten Imperata. Buchweizen. Raigras. Turnipsblätter. des Rohproteïns: im ursprünglichen Futter 59.50 63.35 87.86 88.92 87.90 68.07 67.93 87.21 im gesäuerten Futter Erhöhung (+) oder Verminderung (-) durch das +4.58+8.57-0.65-1.02Säuern

Diese Zahlen deuten an, dass das Rohprotein durch die Säuerung den Verdauungsflüssigkeiten umsomehr zugänglich gemacht wird, je geringer dessen Verdaulichkeit vor der Säuerung ist. Da während der Gärung in den Mieten ein beträchtlicher Teil der Cellulose zerstört wird, so ist nach der Säuerung die Möglichkeit gegeben, dass die Verdauungsflüssigkeiten leichter in das Innere der Zellen diffundieren und eine kräftigere Wirkung entfalten. — Mit den Ergebnissen der Tierversuche, nach welchen die Verdaulichkeit des Rohproteins während der Säuerung eine beträchtliche Einbusse erleidet, stehen unsere Resultate im Widerspruch, was wohl teilweise oder ganz dadurch zu erklären ist, dass bei der Analyse des Sauerfutters den Verlusten an Ammoniak nicht Rechnung getragen worden ist.

Das Trocknen des Sauerfutters vor der Bestimmung der Verdaulichkeit des Rohproteïns erscheint nicht ratsam, da wir in zwei von fünf Fällen eine nicht unbeträchtliche Verminderung der Verdauungscoeffizienten als Folge dieser Operation beobachteten.

Um den Einfluss des Säuerungsprozesses auf die Verdaulichkeit der Eiweissstoffe ermitteln zu können, haben wir in dem frischen und gesäuerten Futter noch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Verdauungscoeffizienten für die gesäuerten Maulbeerblätter waren 79.55 in dem getrockneten und 81.28 in dem von Säure befreiten Material. Bei den ursprünglichen Blättern stiessen wir in den Verdauungsversuchen während der Filtration auf zu grosse Schwierigkeiten.

den Gehalt an Nicht-Eiweiss-Stickstoff bestimmt und benützten für letzteren Zweck das durch Extraktion mit Alkohol von Säuren befreite Sauerfutter, sowie das dabei erhaltene Extrakt, indem wir in beiden Fällen die Eiweissstoffe mittelst Kupferoxydhydrat niederschlugen. Die Verteilung des Stickstoffs auf Eiweiss und Nicht-Eiweiss wird aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Gesamt-N.	Eiweiss-N.	Nicht-Eiweiss-N.	Nicht Eiweiss-l in % des Gesamt-N.
A. U	rsprün	gliches	Futter.	
Imperata	1.56	1.45	0.11	7.05
Raigras	2.99	2.55	0.44	14.72
Buchweizen	3.18	2.98	0.30	9.43
Turnipsblätter 1)	5.70	<b>2.9</b> 0	2.80	49.12
• •	B. 8	Bauerfu	tter.	
Imperata	1.54	1.42	0.12	7.79
Raigras	3.24	1.80	1.94	60.00
Buchweizen	3.82	2.18	1.64	42.03
Turnipsblätter	7.01	2.05	4.96	77.56

Die Zersetzung der Eiweissstoffe während der Säuerung hatte hiernach bei den stickstoffreicheren Futtermitteln (Raigras, Buchweizen und Turnipsblätter) einen sehr beträchtlichen Umfang angenommen, wogegen sie in dem harten stickstoffarmen Imperata-Gras in nur unbedeutendem Grade erfolgte.

Auf Grund der vorliegenden Analysen und unter der Annahme, dass die nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen vollständig verdaulich sind, berechnen sich folgende Verdauungscoeffizienten für das Eiweiss:

	Ursprüngliches Futter.	Sauerfutter.
Imperata	52.12	63.35
Raigras	85.76	68.02
Buchweizen	59.53	43.80
Turnipsblätter	78.22	46.08

Überall, wo die Zersetzung der Eiweissstoffe während der Säuerung in beträchtlichem Umfange erfolgt war, stellte sich auch die Verdaulichkeit des Eiweissrestes erheblich niedriger, als die der im ursprünglichen Futter vorhandenen Eiweissstoffe. Von der Gärung in den Mieten werden eben vorzugsweise nur die leicht löslichen und verdaulichen Eiweissstoffe betroffen; der zurückbleibende Teil muss folglich eine geringere Verdaulichkeit besitzen. Eine Ausnahme von dieser Regel scheinen die stickstoffarmen Futtermittel zu bilden, deren eiweissartige

<sup>1)</sup> Nach Abzug des Nitratstickstoffs.

Substanzen in nur geringem Grade der Zersetzung anheimfallen; in diesen werden die Eiweissstoffe den Verdauungsflüssigkeiten zugänglicher gemacht und zeigen nach der Säuerung einen höheren Grad der Verdaulichkeit, als vor derselben.

Untersuchungen über die Verdaulichkeit von Diffusionsrückständen im frischen und gesäuerten Zustande sind vor einiger Zeit von A. Morgen veröffentlicht worden (Journal f. Landw., 36 Bd., S. 318). Der Genannte beobachtete in dem gesäuerten Material durchweg eine etwas höhere Verdaulichkeit des Gesamt-Stickstoffs als in dem frischen, was mit unseren mit Imperata erlangten Resultaten übereinstimmen würde. Er fügt jedoch hinzu, dass die von ihm beobachteten Unterschiede der Verdaulichkeit sehr wohl durch Verschiedenheiten des Untersuchungsmaterials hervorgerufen sein können, da die Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen in den gesäuerten Diffusionsrückständen in weiten Grenzen schwankt.

## Mitteilung aus dem tierchemischen Institut der Universität Breslau.

# Über die Zusammensetzung der Kaninchenknochen im hohen Alter.

Von

#### L. GRAFFENBERGER, Assistent.

Über die Zusammensetzung der Knochen der Kaninchen in den verschiedenen Altersstufen ist im Jahre 1872 eine längere ausführliche Arbeit von Eugen Wildt<sup>1</sup>) erschienen. Derselbe hat Kaninchenknochen vom embryonalen Zustande des Tieres bis zum Alter von drei bis vier Jahren analysiert.

Um nun weiter zu prüfen, ob event. welche Veränderungen in den Knochen dieser Tiere in noch höherem Alter vor sich gehen, und gleichsam die oben citierte Arbeit zu vervollständigen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Weiske nachstehende Analysen von den Skeletten zweier Kaninchen, welche das für diese Tiere beträchtliche Alter von  $6^{1}/_{2}$  und  $7^{1}/_{3}$  Jahren besassen 2), ausgeführt.

#### I. Wasser- und Fettgehalt der frischen Knochen.

Die mir für nachstehende Untersuchungen zur Verfügung gestellten Knochen entstammten einem  $6^1/2$  jährigen männlichen und einem  $7^1/2$  jährigen weiblichen Kaninchen. Jedes dieser Tiere, welche mit Heu und Hafer ernährt worden waren und

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XV, S. 404.

<sup>2)</sup> Bekanntlich sind Kaninchen von 7 bis 8 Monaten bereits ausgewachsen und zeugungsfähig.

sich in gutem Ernährungszustande befanden, besass kurz vor dem Tode ein Lebendgewicht von 4500 g. Die frischen Knochen wogen, möglichst sorgfältig von Fleisch und Sehnen befreit, bei dem 6½ jährigen Tiere 253.470 g, bei dem 7½ jährigen 242.740 g. Das frische Skelett des Männchens betrug demnach 5.63%, das des Weibchens 5.39% des Körpergewichtes. Die so präparierten Knochen wurden zunächst anhaltend bei 120° C. getrocknet und verloren hierbei 67.970 g resp. 76.820 g Wasser, was einem Wassergehalte von 26.82% bei dem männlichen und von 31.65% bei dem weiblichen Tiere entsprechen würde.

Von einer Trennung der Knochen in kompakte und spongiöse Substanz wurde Abstand genommen und die ganzen Knochen verarbeitet, wodurch man wohl auch ein gleichmässigeres Untersuchungsmaterial gewinnt, als bei einer noch so sorgfältig durchgeführten Trennung in kompakte und spongiöse Substanz. Es kommen nämlich in der kompakten und spongiösen Substanz der Knochen bedeutende Schwankungen vor, so fand z. B. v. Bibra 1) im Femur eines 58 jährigen Mannes:

kompakte		spongiöse Substanz
Ossein	$31.47^{-0}/_{0}$	35.82 0/0
Phosphorsaures Calcium	58.23 ,,	42.82 ,,
Kohlensaures Calcium .	8.35 ,,	19.37 "

Leider hat E. Wildt zu seinen Analysen nur die Hauptknochen der vier Extremitäten, und zwar Clavicula, Humerus, Radius und Ulna; Femur, Tibia und Fibula benutzt, sodass im folgenden ein direkter Vergleich nur bei einem Teil der gewonnenen Resultate möglich sein wird.

Die Fettbestimmung der trockenen Knochen wurde durch Extraktion mit Äther im Soxhlet'schen Apparate ausgeführt. Das bei 100° C. getrocknete Fett betrug bei dem Skelett des 6¹/2 jährigen Tieres 41.746 g, bei dem 7¹/2 jährigen 30.623 g, was einen Fettgehalt von 16.47°/0 bei dem ersteren und von 12.62°/0 bei dem letzteren Tiere in den frischen Skeletten ergiebt.

In folgender Tabelle finden sich die bisher erhaltenen Resultate, der bessern Übersicht wegen, zusammengestellt.

<sup>1)</sup> v. Bibra: Chem. Untersuchungen über die Knochen und Zähne des Menschen und der Wirbeltiere 1844, pag. 160.

	rper- wicht		chen	H <sub>2</sub> O -Ver-		hen	Trocke Su	ne fet b <b>st</b> anz		Fe	tgeha	lt
	Körp gewi	frisch g	trocken	lust	substanz %	H <sub>a</sub> O	g	0/01)	9/00)	8	0/01)	9/03)
6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> jähr. Männchen	4500	253.47	185.50	67.97	78.18	26.82	1 <b>4</b> 3.754	56.71	77.50	41.746	16. <del>4</del> 7	22.50
<b>-1</b> 1 1-3				1			135.297	l .			ł	1

Da die bisher ermittelten Zahlen sich auf ganze Skelette beziehen, die von E. Wildt mitgeteilten dagegen nur auf die Röhrenknochen der vier Extremitäten, so wollen wir, um die Vergleiche zwischen beiden Resultaten ziehen zu können, wennschon dies vielleicht nicht ganz einwurfsfrei sein dürfte, die von Max Schrodt<sup>3</sup>) ausgeführten vergleichenden Knochenuntersuchungen am Skelette eines Fleischfressers zu Hilfe nehmen. Derselbe hat die sämtlichen Knochen eines Hundes analysiert, und ergiebt sich aus seinen Analysen im Durchschnitt ein Wassergehalt von 27.24°/0 im Skelett als Ganzes betrachtet, dagegen nur 14.30°/0 Wasser in den Röhrenknochen der Extremitäten. Mit diesem Befunde stimmen die Resultate älterer und neuerer Analytiker überein; so fand z. B. Stark ) nach Lehmann's Angaben, dass die platten Knochen bedeutend mehr Wasser erhalten, als die röhrenförmigen.

Der von mir gefundene Wassergehalt betrug  $26.28\,^{\circ}/_{o}$  bei dem  $6^{1}/_{2}$  jährigen und  $31.65\,^{\circ}/_{o}$  bei dem  $7^{1}/_{2}$  jährigen Tiere, somit stimmt das von mir ermittelte Resultat mit dem von M. Schrodt gut überein, und würde sich, nach dem oben Gesagten, für die Knochen der Extremitäten allein ein Wassergehalt von etwa 14 bis  $17^{\circ}/_{o}$  berechnen.

E. Wildt giebt den Wassergehalt der Knochen in den verschiedenen Altersstufen folgendermassen an:

<sup>1)</sup> Auf frische wasser- und fetthaltige Knochen berechnet.

<sup>2)</sup> Auf trockne fetthaltige Knochen berechnet.

<sup>3)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XIX, 1876.

<sup>4)</sup> LEHMANN'S Lehrbuch der physiolog. Chemie 1853 III, pag. 18.

Der von mir berechnete Wassergehalt für die Knochen der Extremitäten eines  $6^1/_2$  bis  $7^1/_2$  jährigen Tieres ist 14 bis  $17^0/_0$  Wasser. Es sinkt somit der Wassergehalt der ausgewachsenen Knochen (20 bis  $24^0/_0$ ) in höherem Alter noch weiter herab.

Nach E. Wildt steigt der Fettgehalt der Knochen unter übrigens gleichen Ernährungsverhältnissen bis zum achten Monat, in welchem er 23.72 % beträgt, und fällt dann von diesem Zeitpunkt an langsam, wie folgt:

```
1 Jahr alt 22.81 % Fett.
2 Jahre alt 22.58 " "
3-4 Jahre alt 20.72 " "
```

Nach M. Schrodt schwankt der Fettgehalt der einzelnen Knochen eines Skeletts zwischen 1.25 bis  $26.88\,^{\circ}/_{\circ}$ . Der Durchschnittsfettgehalt des Skelettes, als Ganzes betrachtet, ist nach ihm  $10.02\,^{\circ}/_{\circ}$ ; die Röhrenknochen der Extremitäten dagegen giebt er mit einem Durchschnittsgehalte von  $16.20\,^{\circ}/_{\circ}$  Fett an. Hiernach berechnet sich aus den von mir gefundenen Zahlen für die Röhrenknochen der Extremitäten ein Durchschnittsfettgehalt von  $19.2\,^{\circ}/_{\circ}$  bei dem  $6\,^{\circ}/_{\circ}$  jährigen und  $14.4\,^{\circ}/_{\circ}$  bei dem  $7\,^{\circ}/_{\circ}$  jährigen Tiere.

Somit scheint sich, wie der Wassergehalt, auch der Fettgehalt in den Knochen in hohen Alters-Perioden noch weiter zu vermindern. Ob beides wirklich der Fall ist, muss bei der geringen Anzahl der ausgeführten Untersuchungen, zumal mir ältere zum Vergleich heranzuziehende Arbeiten nicht bekannt sind, vorläufig dahingestellt bleiben.

Jedes Skelett wurde sodann in drei Teile zerlegt, und zwar: c) Zähne, b) die Röhrenknochen der vier Extremitäten (die von E. Wildt analysierten Knochen), a) alle übrigen Knochen des Skelettes. Die wasser- und fettfreien Knochen ergaben hierbei folgende absolute Mengen:

61/2 jähriges Männche	n 7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> jähriges Weibchen
4.903 g	5.662 g
46.795 ,	42.309 "
92.056 ,,	87.326 ,,

c)

Die so abgeteilten Portionen wurden jede für sich im Mörser zerkleinert und sodann gemahlen. Das erhaltene gleichmässig feine Pulver diente zu den weiteren Bestimmungen, nachdem es durch längeres Stehen an der Luft lufttrocken geworden war.

#### Die organische und anorganische Substanz in den fett- und wasserfreien Knochen.

Um die organische Substanz in den Knochen zu bestimmen, kann man bekanntlich direkt, indem man die Knochen mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure behandelt, wodurch sich alle mineralischen Bestandteile lösen und der Knorpel in ziemlich reiner Form zurückbleibt, oder aber indirekt vorgehen, indem man den Knochen verascht und die organische Substanz aus dem Verlust berechnet.

Die letztere Methode, nach den Erfahrungen von E. WILDT als die zuverlässigere, wandte ich an und zwar unter Berücksichtigung der durch Wiebel 1) und zu gleicher Zeit durch E. Wildt beobachteten Thatsache, dass beim Veraschen der Knochen ein Teil des kohlensauren Calciums seine Kohlensäure abgiebt, und dass dieser Teil nach dem Glühen mit kohlensaurem Ammonium nicht regeneriert werden kann. würde man eine Asche erhalten, welche weniger Kohlensäure enthält, als die Knochensubstanz, aus der sie gewonnen wurde. Es müssen daher zwei Kohlensäurebestimmungen ausgeführt werden, die eine in der ursprünglichen Knochensubstanz, die zweite in der Asche. Die sich aus beiden Bestimmungeu ergebende Differenz wird zu der gefundenen Asche hinzuaddiert und ergiebt sodann den wahren Gehalt der Knochensubstanz an Mineralbestandteilen.

Folgende Tabelle giebt die gefundenen Zahlen auf wasserund fettfreie Knochen bezogen in prozentischen Werten.

	, ,	e Substanz   7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> jähr. W.		che Substanz   7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> jähr. W.
Zähne c) Beinknochen b) Sonstige Knochen a)	18.71	20.60	81.29	79.40
	28. <b>25</b>	29.69	71.75	70.81
	36.11	35.95	63.89	64.05

Vergleichen wir zunächst die für die Beinknochen b gefundenen Zahlen mit den von E. Wildt ermittelten. Wildt sagt: "Die organische Substanz der fett- und wasserfreien Knochen zeigt in der Jugend bis 49 %, im ausgewachsenen Zustande und bis zum 4. Lebenjahre noch einen wechselnden

<sup>1)</sup> Journal für prakt. Chemie 1874, pag. 126.

Gehalt von 25.76 bis 29.74  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>. Hiermit stimmen die von mir gefundenen Zahlen 28.25  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> für das  $^{\circ}$ /<sub>2</sub> jährige, 29.69  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> für das  $^{\circ}$ /<sub>2</sub> jährige Tier, überein; sodass sich hiernach im hohen Alter in dem Verhältnis der organischen Substanz zur anorganischen Substanz eine tiefergehende Änderung nicht vollzieht.

Diese Behauptung findet eine Stütze durch die von Fremy in der kompakten Substanz des Femur ausgeführten Analysen. Dieselben ergaben:

```
bei einer Frau von 22 Jahren 35.40 % Ossein.

" " " " 80 " 35.40 " "

" " " 88 " 35.70 " "

" " " " 97 " 35.10 " "
```

Auch Aeby 1) fand bei der Untersuchung von Rinderknochen in verschiedenen Altersstufen gleichbleibende Durchschnittszahlen für die organische Substanz.

Bei der Betrachtung der anorganischen Substanz fällt die Thatsache in's Auge, dass die langen Röhrenknochen der Extremitäten einen bedeutend grösseren Gehalt an anorganischen Bestandteilen besitzen, als die übrigen Knochen des Skelettes, mit Ausnahme der hierbei nicht in Betracht kommenden Zähne.

Frühere Analysen, v. Bibra, Lehmann, Reess<sup>2</sup>), ergaben durchweg dasselbe Resultat.

Die Zusammensetzung des Skelettes, als Ganzes betrachtet, ergiebt auf wasser- und fettfreie Knochen bezogen folgendes Bild:

```
organische Substanz 27.69 ^0/_0 28.75 ^0/_0 28.75 ^0/_0 anorganische Substanz 72.31 , 71/2 jähriges Weibchen.
```

Die von M. Schrodt für das Skelett des Hundes (1), sowie die von O. Barisch für das Skelett des Pferdes (2) und von W. Storch für das Skelett des Rindes (3)<sup>3</sup>) ermittelten Durchschnittszahlen ergaben dagegen folgende Resultate:

```
1) 33.99~^0/_0 2) 36.19~^0/_0 3) 33.65~^0/_0 organische Substanz. 66.35~_n anorganische Substanz.
```

Die Kaninchenknochen besitzen hiernach einen bedeutend höheren Gehalt an mineralischen Bestandteilen. Ein Umstand,

<sup>1)</sup> AEBY. Centralblatt f. med. Wissenschaft 1872, pag. 99.

<sup>2)</sup> Journal f. prakt. Chemie v. ERDMANN u. Kolbe XV, pag. 442.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> Vergl. Fr. Holdefleiss, das Knochenmehl. Berlin 1891. Verlag von P. Parey.

den auch Wildt durch alle seine Analysen bestätigt, und den v. Bibba mit den Worten: "Es erscheint demnach beinahe, als hätten die Hasen (und Kaninchen?) etwas mehr Knochenerde, als die übrigen Tiere derselben Ordnung, ja fast am meisten unter den Säugetieren" andeutet.

#### 3. Analyse der Knochenasche.

Die bei der Kohlensäurebestimmung erhaltene salzsaure Lösung der vollständig kohlefreien Asche wurde mit Ammoniak in der Kälte übersättigt; nachdem der entstandene Niederschlag durch Essigsäure in Lösung gebracht war, wurde kochend heiss mit oxalsaurem Ammonium der Kalk ausgefällt. führte ich in schwefelsaures Calcium über und brachte ihn so zur Wägung. Im Filtrat bestimmte ich sodann die Magnesia mit dem ihr äquivalenten Teil Phosphorsäure, indem ich dieselbe durch Zusatz von Ammoniak als phosphorsaures Ammonium-Magnesium abschied und als pyrophosphorsaures Magnesium wog. Durch Zusatz von Magnesia-Mixtur wurde sodann im Filtrat der Rest der Phosphorsäure, als phosphorsaures Ammonium-Magnesium, ausgefällt und ebenfalls in der Form von pyrophosphorsaurem Magnesium gewogen. In neuen Substanzmengen bestimmte ich dann Chlor, Schwefelsäure, Kali und Natron nach den hierfür bestehenden bekannten Methoden. Bestimmung des Fluors in den Knochen besitzen wir leider keine Methode, die einigen Anspruch auf Genauigkeit machen könnte, zumal hier kleine Fluormengen neben grossen Mengen kohlensauren und phosphorsauren Calciums vorkommen. berechnete daher den Fluorgehalt, wie üblich, aus der sich ergebenden Differenz. Im übrigen bin ich aber durchaus nicht der Meinung, dass die für Fluor gefundenen Zahlen der Wirklichkeit genau entsprechen, obwohl aus allen mir zugänglichen Analysenresultaten älterer Untersuchungen ebenso grosse, oft noch bedeutend grössere Zahlen für Fluor sich ergeben.

Ich unterliess es daher auch, die ermittelten Resultate auf Salzmengen umzurechnen, und gebe in nachstehender Tabelle die Durchschnittszahlen in Prozenten, auf wasser- und fettfreie Substanz bezogen, an. Bei den Zähnen musste aus Mangel an Substanz die Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure und der

Alkalien unterbleiben.

							-	_		
	CO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	s o <sub>s</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Diffe- renz	Fl 1)
Knochen des 61/2 jährigen Männchens.										
c) Zähne	13.63	38.51	2.71	34.33	l —	1 —	l —		2.11	3.65
b) Beinknochen	4.60	37.23	0.78	27.33	0.15	0.37	0.35	0.10	0.91	1.57
a) Sonstige Knochen				23.90						
Knochen des 71/2 jährigen Weibchens.										
c) Zähne	2.63		3.02			_	I —	I —		2.68
b) Beinknochen	4.33	36.45	0.69	26.77	0.19	0.35	0.46	0.13	1.03	1.78
a) Sonstige Knochen	4.15			24.46						

Rechnen wir die gefundenen Zahlen auf Prozente der Asche um, so ergiebt sich folgendes Bild:

	CO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	8 O <sub>8</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fl
Knochen des 6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> jährigen Männchens.									
c) Zähne	4.46	47.37	3.33	42.23	1 —	I —	l		4.50
b) Beinknochen	6.41	51.89 51.10	1.09	38.09	0.29	0.51	0.49	0.19	2.19
a) Sonstige Knochen	7.12	51.10	0.94	37.42	0.25	0.48	0.81	0.38	2.78
Knochen des 7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> jährigen Weibchens									
c) Zähne	3.31	47.82	3.80	43.12	I —	I —	_		3.37
b) Beinknochen	6.16	51.84	0.98	38.07		0.50		0.18	2.54
a) Sonstige Knochen	6.48	51.76	1.03	38.18	0.28	0.55	0.59	0.38	1.52

Schreiten wir nun zur Vergleichung der von mir erhaltenen Resultate mit den durch E. Wildt ermittelten Zahlen, so bemerken wir ein Ansteigen in den Zahlen für Kohlensäure, ein Abfallen der Zahlen für Kalk und Phosphorsäure.

WILDT fand in der Asche der Röhrenknochen der Beine bei Tieren im Alter von 1 Monat  $4.0\,^{\circ}/_{o}$ , von 3 Monaten  $4.69\,^{\circ}/_{o}$ , von 8 Monaten  $5.54\,^{\circ}/_{o}$ , von 1 Jahr  $5.71\,^{\circ}/_{o}$ , von 2 Jahren  $5.81\,^{\circ}/_{o}$ , von 3—4 Jahren  $5.66\,^{\circ}/_{o}$  CO<sub>2</sub>. — Hieran schliessen sich die von mir gefundenen Zahlen von  $6.41\,^{\circ}/_{o}$  bei dem sechsjährigen, von  $6.16\,^{\circ}/_{o}$  bei dem siebenjährigen Tiere.

Der Kalkgehalt der Knochenasche ist nach Wildt bei Tieren von 1 Jahr  $52.61^{\circ}/_{o}$ , von 2 Jahren  $52.76^{\circ}/_{o}$ , von 3 Jahren  $52.84^{\circ}/_{o}$ . Der Kalkgehalt der Beinknochen der von mir unter-

<sup>1)</sup> Differenz zwischen CaFl<sub>2</sub> — CaO: Fl = gef. Differenz: x.

11 : 19 =

suchten Tiere beträgt 51.89 % bei dem 6½ jährigen und 51.84 % bei dem 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> jährigen Tiere.

Die Zahlenreihe, welche Wildt für Phosphorsäure angiebt, wird mit steigendem Alter immer kleiner. Es sinken die Zahlen von 42.20 % bei dem 1 Monat alten Tiere allmählich bis auf 40.04 °/0 bei dem 1 Jahre alten, 39.78 °/0 bei dem zweiund 39.80% bei dem drei- und vierjährigen Tiere. Die von mir für das 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> jährige Tier gefundene Zahl ist 38.09 %, für das 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> jährige beträgt sie 38.07 <sup>0</sup>/<sub>0</sub> Phosphorsäure. Es ergiebt sich hieraus in hohen Altersperioden eine Änderung der Knochensubstanz der Kaninchen dahin, dass sich das kohlensaure Calcium vermehrt, der Gehalt an phosphorsaurem Calcium dagegen kleiner wird.

Fassen wir zum Schluss die aus vorliegender Arbeit sich ergebenden Resultate nochmals kurz zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Im hohen Alter sinkt der Wassergehalt, welcher in ausgewachsenen Knochen des Kaninchens 20 bis 24 % beträgt, bis auf 14 bis 17 % Wasser herab. Das Gleiche ist auch bezüglich des Fettes der Fall.

In dem Verhältnis der organischen zur anorganischen Substanz findet eine wesentliche Änderung im hohen Alter nicht statt.

Die Knochen von Kaninchen in höherem Alter (6-7 Jahre) enthalten mehr kohlensaures, aber weniger phosphorsaures Calcium, als die von ausgewachsenen Tieren im Alter von 2 bis 4 Jahren.

#### Analytische Belege.

I. Kohlensäurebestimmungen der fett- und wasserfreien Knochensubstanz.

Altes männliches Kaninchen:

```
(0.3164 \text{ Subst.} = 0.0113 \text{ CO}_2 = \frac{3.57}{9.20} \, |_{0}) \, 3.63 \, |_{0}
                                     " = 0.0175 \quad " = 3.69 \quad "
                         10.4889
                         b) Beinknochen . .
a) sonstige Knochen \begin{cases} 1.3312 \text{ Subst.} = 0.0600 \text{ CO}_2 = 4.51 \text{ }^0/0 \\ 1.2960 \text{ } , = 0.0595 \text{ } , = 4.59 \text{ } , \end{cases} 4.55 \text{ }^0/0.
     Altes weibliches Kaninchen:
```

- b) Beinknochen . .  $\begin{cases} 0.9741 \text{ Subst.} = 0.0430 \text{ CO}_2 = 4.42 \% \\ 0.9320 \text{ , } = 0.0395 \text{ , } = 4.24 \text{ , } \end{cases} 4.33 \%$
- - II. Aschebestimmungen und Aschenanalysen.

#### Altes männliches Kaninchen:

- c) Zähne. 1. 0.9578  $\rm H_2O$  freie Subst. mit 0.0348  $\rm C\,O_2=0.7477$  Asche mit 0.0088  $\rm C\,O_2$ , zur Asche zu addieren 0.0310  $\rm C\,O_2=0.7787$  Asche = 81.30  $\rm ^0/_0$ . Diese gab 0.8953  $\rm Ca\,S\,O_4=0.3687$   $\rm Ca\,O=38.49$   $\rm ^0/_0$   $\rm Ca\,O$ ; 0.0721  $\rm Mg_2\,P_2\,O_7=0.0260$   $\rm Mg\,O=2.71$   $\rm ^0/_0$   $\rm Mg\,O$  und 0.4420  $\rm Mg_2\,P_2\,O_7=0.2829$   $\rm P_2\,O_5+0.0462$   $\rm P_2\,O_5=34.35$   $\rm ^0/_0$   $\rm P_2\,O_5$ .
- 2. 1.7317  $H_2O$  freie Subst. mit 0.0629  $CO_2=1.3537$  Asche mit 0.0142  $CO_3$ , zur Asche zu addieren 0.0487 =1.4074 Asche =81.27  $^0/_0$ . Diese ergab 1.6207  $CaSO_4=0.6674$  CaO=38.54  $^0/_0$  CaO; 0.1308  $Mg_2P_2O_7=0.0471$  MgO=2.72  $^0/_0$  MgO und 0.7977  $Mg_2P_2O_7=0.5105$   $P_2O_5+0.0837$   $P_2O_5=34.32$   $^0/_0$   $P_2O_5$ .

Im Mittel:  $81.29 \, ^{0}/_{0}$  Asche mit  $3.63 \, ^{0}/_{0}$  C  $O_{2}$ ,  $38.51 \, ^{0}/_{0}$  Ca  $O_{3}$ ,  $2.71 \, ^{0}/_{0}$  Mg  $O_{3}$ ,  $34.33 \, ^{0}/_{0}$  P<sub>2</sub>  $O_{5}$ .

b) Beinknochen. 1. 0.5531 H<sub>2</sub> O freie Subst. mit 0.0254 C O<sub>2</sub> = 0.3808 Asche mit 0.0087 C O<sub>2</sub>, zur Asche zu addieren 0.0167 C O<sub>2</sub> = 0.3975 Asche = 71.87  $^{0}$ /<sub>0</sub>. Diese gab 0.5011 Ca S O<sub>4</sub> = 0.2063 Ca O = 37.31  $^{0}$ /<sub>0</sub> Ca O; 0.0115 Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0041 Mg O = 0.75  $^{0}$ /<sub>0</sub> Mg O und 0.2237 Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1432 P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> + 0.0074 P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 27.22  $^{0}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>.

2. 0.5924 H<sub>2</sub>O freie Subst. mit 0.0272 CO<sub>2</sub> = 0.4071 Asche mit 0.0100 CO<sub>2</sub> zur Asche zu addieren 0.0172 CO<sub>2</sub> = 0.4243 Asche = 71.63  $^{0}$ /<sub>0</sub>. Diese gab 0.5345 Ca SO<sub>4</sub> = 0.2201 Ca O = 37.16  $^{0}$ /<sub>0</sub> Ca O; 0.0134 Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.0048 Mg O = 0.82  $^{0}$ /<sub>0</sub> Mg O und 0.2406 Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.1540 P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> + 0.0086 P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 27.44  $^{0}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>.

Im Mittel:  $71.75~^0/_0$  Asche mit  $4.60~^0/_0$  C O  $_2$ ,  $37.23~^0/_0$  Ca O,  $0.78~^0/_0$  Mg O,  $27.33~^0/_0$  P  $_2$  O  $_5$ ,  $0.15~^0/_0$  Cl,  $0.37~^0/_0$  S O  $_3$ ,  $0.10~^0/_0$  K  $_2$  O und  $0.35~^0/_0$  Na  $_2$  O.

a) Sonstige Knochen. 1. 0.7743  $\rm H_2\,O$  freie Subst. mit 0.0352  $\rm C\,O_2=0.4640$  Asche mit 0.0045  $\rm C\,O_2$ , zur Asche zu addieren 0.0307  $\rm C\,O_2=0.4947$  Asche = 63.89  $^0/_0$ . Diese ergab 0.6142  $\rm Ca\,S\,O_4=0.2529$   $\rm Ca\,O=32.66\,^0/_0$   $\rm Ca\,O$ ; 0.0134  $\rm Mg_2\,P_2\,O_7=0.0048$   $\rm Mg\,O=0.62\,^0/_0$   $\rm Mg\,O$  und 0.2749  $\rm Mg_2\,P_2\,O_7=0.1759$   $\rm P_2\,O_5+0.0087$   $\rm P_2\,O_5=23.97\,^0/_0$   $\rm P_2\,O_5$ .

2. 0.5392 H<sub>2</sub>O freie Subst. mit 0.0245 CO<sub>2</sub> = 0.3232 Asche mit 0.0032 CO<sub>2</sub>, zur Asche zu addieren 0.0213 CO<sub>2</sub> = 0.3445 Asche = 63.90 °/<sub>0</sub>. Diese ergab 0.4299 CasO<sub>4</sub> = 0.1770 CaO = 32.64 °/<sub>0</sub> CaO; 0.0089 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0032 MgO = 0.59 °/<sub>0</sub> MgO und 0.1920 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.1229 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 0.0057 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 23.84 °/<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. = 0.0202 AgCl = 0.0050 Cl = 0.16 °/<sub>0</sub> Cl. 0.032 MgO = 0.0307 BaSO<sub>4</sub> = 0.0105 SO<sub>5</sub> = 0.31 °/<sub>0</sub> SO<sub>5</sub>.

Im Mittel:  $63.89 \, ^0/_0$  Asche mit  $4.55 \, ^0/_0$  CO  $_2$ ,  $32,65 \, ^0/_0$  Ca O,  $0.60 \, ^0/_0$  Mg O,  $23.90 \, ^0/_0$  Pa O  $_2$ ,  $0.16 \, ^0/_0$  Cl,  $0.31 \, ^0/_0$  SO  $_3$ ,  $0.24 \, ^0/_0$  Kg O und  $0.52 \, ^0/_0$  Na O.

#### Altes weibliches Kaninchen:

- c) Zähne. 1. 0.5441  $H_2$ O freie Subst. mit 0.0143  $CO_2$  = 0.4196 Asche mit 0.0013  $CO_2$ , zur Asche zu addieren 0.0130  $CO_5$  = 0.4326 Asche = 79.51  $^0/_0$ . Diese ergab 0.5015  $CaSO_4$  = 0.2063 CaO = 37.91  $^0/_0$  CaO; 0.0447  $Mg_3P_2O_7$  = 0.0161 MgO = 2.96  $^0/_0$  MgO und 0.2452  $Mg_3P_2O_7$  = 0.1570  $P_2O_5$  + 0.0286  $P_2O_5$  = 34.10  $^0/_0$   $P_2O_5$ .
- 2 0.4236  $\rm H_2\,O$  freie Subst. mit 0.0111  $\rm C\,O_2=0.3259$  Asche mit 0.0011  $\rm C\,O_2$ , zur Asche zu addieren 0.0100  $\rm C\,O_2=0.3359$  Asche = 79.39  $^0/_0$ , Diese ergab 0.3914  $\rm Ca\,S\,O_4=0.1610$   $\rm Ca\,O=38.01$   $^0/_0$   $\rm Ca\,O$ ; 0.0363  $\rm Mg_2\,P_2\,O_7=0.0131$   $\rm Mg\,O=3.08$   $^0/_0$   $\rm Mg\,O$  und 0.1913  $\rm Mg_2\,P_2\,O_7=0.1224$   $\rm P_2\,O_5$  + 0.0232  $\rm P_2\,O_6=34.39$   $^0/_0$   $\rm P_2\,O_6$ .

Im Mittel:  $79.40^{\circ}/_{0}$  Asche mit  $2.63^{\circ}/_{0}$  CO<sub>2</sub>,  $37.96^{\circ}/_{0}$  CaO,  $3.02^{\circ}/_{0}$  MgO und  $34.24^{\circ}/_{0}$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- b) Beinknochen. 1. 0.6784 H<sub>2</sub>O freie Subst. mit 0.0294 C O<sub>2</sub> = 0.4555 Asche mit 0.0079 C O<sub>3</sub>, zur Asche zu addieren 0.0215 C O<sub>2</sub> = 0.4770 Asche = 70.31  $^{9}$ /<sub>0</sub>. Diese ergab 0.6027 CaS O<sub>4</sub> = 0.2482 CaO = 36.59  $^{9}$ /<sub>0</sub> CaO; 0.0130 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0047 MgO = 0.69  $^{9}$ /<sub>0</sub> MgO und 0.2699 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.1728 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 0.0083 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 26.69  $^{9}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 0.9166 H<sub>2</sub>O freie Subst. = 0.0065 Ag Cl = 0.0016 Cl = 0.17  $^{9}$ /<sub>0</sub> Cl. 2.0002 , , , = 0.0201 BaS O<sub>4</sub> = 0.0069 S O<sub>3</sub> = 0.34  $^{9}$ /<sub>0</sub> S O<sub>5</sub>. 3.4450 { , , , , = 0.0326 NaCl = 0.0172 Na<sub>2</sub>O = 0.50  $^{9}$ /<sub>0</sub> Na<sub>2</sub>O.
- 2. 0.8438 H<sub>2</sub>O freie Subst. mit 0.0365 CO<sub>2</sub> = 0.5675 Asche mit 0.0107 CO<sub>3</sub>, zum Asche zu addieren 0.0258 CO<sub>2</sub> = 0.5933 Asche = 70.31 °/<sub>0</sub>. Diese ergab: 0.7440 Ca SO<sub>4</sub> = 0.3064 Ca O = 36.31 °/<sub>0</sub> Ca O; 0.0164 Mg<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>7</sub> = 0.0059 MgO = 0.70 °/<sub>0</sub> MgO und 0.3377 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.2161 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 0.0105 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 26.85 °/<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Im Mittel: 70.31  $^{0}/_{0}$  Asche mit 4.33  $^{0}/_{0}$  CO  $_{2}$ , 36.45  $^{0}/_{0}$  Ca O, 0.69  $^{0}/_{0}$  Mg O, 26.77  $^{0}/_{0}$  P  $_{2}$  O  $_{5}$ , 0.19  $^{0}/_{0}$  Cl, 0.35  $^{0}/_{0}$  S O  $_{3}$ , 0.13  $^{0}/_{0}$  K  $_{2}$  O und 0.46  $^{0}/_{0}$  Na  $_{2}$  O.

a) Sonstige Knochen. 1. 0.4786  $\rm H_2O$  freie Substanz mit 0.0198  $\rm CO_2$  = 0.3002 Asche mit 0.0131  $\rm CO_2$ , zur Asche zu addieren 0.0067  $\rm CO_3$  = 0.3069 Asche = 64.12%. Diese ergab 0.3867  $\rm Ca~S~O_4$  = 0.1592  $\rm Ca~O$  = 33.26%, 0.0091  $\rm Mg_2P_2O_7$  = 0.0033  $\rm Mg~O$  = 0.68%,  $\rm Mg~O$  und 0.1745  $\rm Mg_2P_2O_7$  = 0.1117  $\rm P_2O_5$  + 0.0058  $\rm P_2O_5$  = 24.55%,  $\rm P_2O_5$ .

2. 0.6542 H<sub>2</sub>O freie Substanz mit 0.0271 CO<sub>2</sub> = 0.4029 Asche mit 0.0114 CO<sub>2</sub>; zur Asche zu addieren 0.0157 CO<sub>2</sub> = 0.4186 Asche =  $63.98^{\circ}$ <sub>0</sub>. Diese ergab 0.5248 Ca SO<sub>4</sub> = 0.2161 Ca O =  $33.04^{\circ}$ <sub>0</sub> CaO; 0.0119 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0043 MgO =  $0.65^{\circ}$ <sub>0</sub> MgO und 0.2372 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.1518 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 0.0076 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> =  $24.37^{\circ}$ <sub>0</sub>/<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 3.1524 H<sub>2</sub>O freie Subst. = 0.0227 Ag Cl = 0.0056 Cl. =  $0.18^{\circ}$ <sub>0</sub> Cl. 7.6942 " " = 0.0713 Ba SO<sub>4</sub> = 0.0245 SO<sub>3</sub> =  $0.32^{\circ}$ <sub>0</sub>/<sub>0</sub> SO<sub>3</sub>. 4.3903 { " " = 0.0167 K Cl = 0.0105 K<sub>2</sub>O =  $0.24^{\circ}$ <sub>0</sub>/<sub>0</sub> K<sub>2</sub>O.  $0.32^{\circ}$ <sub>1</sub> = 0.0332 Na Cl = 0.0167 Na<sub>2</sub>O =  $0.40^{\circ}$ <sub>0</sub>/<sub>0</sub> Na<sub>2</sub>O.

Im Mittel:  $64.05\,^{\circ}/_{0}$  Asche mit  $4.15\,^{\circ}/_{0}$  C O<sub>2</sub>,  $33.15\,^{\circ}/_{0}$  Ca O,  $0.66\,^{\circ}/_{0}$  MgO,  $24.46\,^{\circ}/_{0}$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $0.18\,^{\circ}/_{0}$  Cl,  $0.35\,^{\circ}/_{0}$  S O<sub>3</sub>,  $0.24\,^{\circ}/_{0}$  K<sub>2</sub>O und  $0.38\,^{\circ}/_{0}$  Na<sub>2</sub>O.

# Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren der niederländischen Buttersorten.

Von

#### Dr. A. J. SWAVING,

Direktor der Holländ. Reichs-Versuchs-Station Breda.

Seit den zwanziger Jahren erleidet die holländische Butterproduktion einen Rückgang, welcher nicht allein den allgemeinen landwirtschaftlichen Zuständen seinen Ursprung verdankt, sondern auch in bedeutender Weise der Einführung des Produktes Mège-Mouriez und zwar nicht der Konkurrenz allein, mehr noch des Betrugs wegen, welcher dem guten Ruf der altholländischen Butter so bedeutenden Schaden zugefügt hat. Wie oft wurde schlechte Margarinebutter unter dem Namen "gute holländische Butter" verkauft; wie oft wurden Mischungen von sehr zweifelhafter Zusammensetzung als unverfälschte Ware in den Handel gebracht!

Jenen ungesunden Zuständen ein Ende zu machen, ward das fleissige Bestreben der Interessenten der Milchwirtschaft. Die Regierung wurde eingehend ersucht, gesetzliche Massregeln zu treffen, den Betrügereien und Fälschungen zu steuern. Als ein Gesetzentwurf, in diesem Sinne, in der 2. Kammer der General-Staaten in Verhandlung war, fasste ich den Plan, in ausgedehntem Masse die Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren in unseren einheimischen Buttersorten festzustellen. Ich beabsichtigte die Versuche derartig einzurichten, dass mir aus jeder Prozinz, während eines ganzen Jahres, alle vierzehn Tage, eine Butterprobe von zuverlässiger Seite zugesandt wurde, unter jedesmaliger Angabe der Anzahl, des Alters, der Rasse und des Futters der Milchtiere, sowie des Zeitpunkts des Kalbens. Auf diese Weise hoffte ich Motive zu erhalten, welche mir ermöglichen sollten, unter Berücksichtigung des Lactations-

prozesses die für die Ausführung der Artikel eines Strafgesetzes bezüglich Butterfälschung erforderlichen Grenzwerte festzustellen.

Leider konnte der Versuch nicht ganz in der beabsichtigten Ausdehnung ausgeführt werden; die Einrichtung der neuen agrikulturchemischen Versuchs-Station dahier im Sommer 1889, die Überhäufung von Arbeiten während des Winters und des Anfanges 1890 waren Ursache, dass die von mir im Mai 1889 zu Wageningen angefangene Arbeit erst im Hochsommer 1890 beendet werden konnte. Jedoch gestattet das erhaltene Material endgültige Schlüsse zu ziehen, und liefert es trotzdem einen charakteristischen Beitrag zur Kenntnis der holländischen Butter.

Zur Ausführung des Versuches waren Butterproben, welche aus zuverlässiger Quelle herrührten, ein unbedingtes Erfordernis. Durch die liebenswürdige Beihülfe einiger um die holländische Landwirtschaft verdienten Männer ward mir indes Gelegenheit, die erforderlichen Adressen zu ermitteln und zwar in den Provinzen: Nord-Holland, Süd-Holland, Zeeland, Nord-Braband, Limburg, Gelderland, Drenthe, Groningen und Friesland.

Bevor ich zur Behandlung des Versuches übergehe, dürften diejenigen Versuche, welche bereits in dieser Richtung ausgeführt worden sind, nicht umgangen werden.

In erster Stelle kommt hier in Betracht der Versuch Dr. Munier's zu Amsterdam (1882).¹) Während eines ganzen Jahres wurden Butterproben aus der Nähe Amsterdam's untersucht, und fand Munier, dass der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Oktober, November, Dezember und Januar am niedrigsten, während der Gehalt an festen Fettsäuren entsprechend ist; er erhielt die folgenden Genzzahlen:

```
August — Oktober 11 ccm 1/10 norm. Alkali.
Oktober — März 10 ,, ,,
März — Mai 12.1 ,, ,,
Mai — August 12.4 ,, ,,
```

Es wurde gearbeitet nach der ursprünglichen Methode Reichert; zur Analyse wurden 2.5 g ausgeschmolzenes Butterfett verwandt.

Im Jahre 1888 wurden am "Stedelyk onderzoekingsbureau te Amsterdam" monatliche Versuche angestellt mit Butterproben,

<sup>1)</sup> Fresenius Zeitschrift f. analyt. Chemie. No. 82, S. 397.

welche von den Beamten selbst aus der Milch einer grösseren Anzahl Kühe hergestellt ward.

Hier ergaben sich die folgenden Grenzzahlen:

```
Januar 14.1 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm. Alkali, Juli
                                                       18.8 ccm ^{1}/_{10} norm. Alkali.
Februar 14.1
                                          August
                                                       18.46
März
         147
                                          September 14.20
         14.66
                                                      14.0
April
                                          Oktober
                                "
Mai
         14.50
                                          November 12.9
                                **
                                                                "
                                                                             "
Juni
                                          Dezember 13.6
```

Auch hier wurden 2.5 g ausgeschmolzenes Butterfett zur Analyse verwandt und der ursprünglichen Methode Reichert gefolgt.

Die Versuchsansteller, Herren Dr. D. S. Coster, G. H. VAN HOORN und J. MAZURE, ziehen aus diesen Untersuchungen den sehr berechtigten Schluss, dass bei der Beurteilung jeder Butter der Jahreszeit Rechnung getragen werden möge, in welcher sie bereitet wurde. 1)

Einen interessanten Beitrag zur Beurteilung unserer Buttersorten lieferten die Untersuchungen des Vorstandes des chem. Laboratoriums der Königl. Niederl. Marine zu Amsterdam: Dr. Lobry de Bruyn untersuchte während der Monate Juni, Juli, August, Oktober und November 1889 93 Butterproben und erhielt Schwankungen von 11.3—15.6 ccm ½ norm. Alkali per 2.5 g ausgeschmolzenes Butterfett. Es ist hierbei zu beachten, dass obenerwähnte Butterproben nicht aus ganz zuverlässiger Quelle bezogen wurden, die erhaltenen Zahlen daher nicht als absolut massgebend betrachtet werden dürfen.

Obengenannte Untersuchungen haben leider den Nachteil, dass ihre Resultate durchweg Durchschnittszahlen sind und nicht als Grenzzahlen aufgefasst werden können: die untersuchten Butterproben sind nicht als Typen der höchsten und niedrigsten Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren zu verstehen, welche vorkommen können; nur aus letzteren lassen sich ja die Grenzzahlen feststellen. Jenen Versuchen ist aber durchaus ihr Verdienst nicht abzustreiten; sie liefern den Beweis, dass sogar derartige Durchschnittszahlen viel niedriger sind, als man früher für gut fand, anzunehmen. Reicher meinte ja anfangs, dass Butter, welche weniger als 12.5 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm. Alkali titriere, zu beanstanden sei. Manche echte Butter giebt aber, wie spätere Versuche zeigten, weit niedrigere Zahlen.

<sup>1)</sup> s. verslag van den toestand der gemeente Amsterdam gedurende het jaar 1888.

Die Untersuchungen Cobnwall und Schippen Wallace<sup>1</sup>), welche während eines Jahres fortgesetzt wurden, wobei jede Butterprobe aus der Milch einer einzelnen Kuh entnommen war, lieferten keine Beziehungen zwischen der Sättigungszahl und der Jahreszeit, der Rasse, dem Alter, der Fütterung oder dem Kalben. Als mittlere Zahl aus 80 Butterproben wurden 13.68 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm. Alkali für 2.5 g ausgeschmolzenen Butterfetts konstatiert. Auch sie betonen ausdrücklich, dass die Grenzzahl niedriger, als 12.5 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm. Alkali, gesetzt werden soll.

Professor Besana-Lodi <sup>2</sup>) untersuchte vom Dezember 1887 bis Mitte April 1888 114 Butterproben aus 30 Provinzen Italiens (resp. aus 96 Milchwirtschaften). Die Resultate schwankten zwischen 21.8 — 30.19 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> normal. Alkali für 5 g Butterfett. Besana beanstandet daher Butter, deren Sättigungszahl unter 21.8 liegt. Methode Reicher-Meissl-Wollny.)

NILSON 8) stellte vom 1. November 1884 bis 31. Oktober 1885, also während eines ganzen Jahres, Versuche an mit 15 Kühen schwedischer Rasse; Fütterung ausschliesslich im Stall mit Roggen, Rüben und Heu. Die Milch wurde morgens und abends auf ihren Fettgehalt untersucht und dann die Butter daraus bereitet.

Die Resultate schwankten zwischen 9.27—20.5 ccm  $^{1}/_{10}$  n. Alkali per 2.5 g Butterfett. (Methode Reichert).

Bei 32 Proben wurde gefunden 12.48—12.0 " 12 " " " 11.93—11.45.

Wiewohl diese Versuchsreihe auch in schlagendster Weise beweist, dass die Grenzzahl ziemlich niedrig gestellt werden soll, trifft sie doch der Vorwurf, dass der Versuch ein ziemlich einseitiger ist: die verschiedenartige Individualität ist zu wenig in Betracht gezogen; auch wurde auf die Art des Futters zu wenig Rücksicht genommen. Nilson behauptet: "dass der Gehalt an leicht schmelzbaren Glyceriden und die hierdurch bedingten Eigenschaften des Butterfettes durchaus nicht von der Fütterung abhängig sind, dass vielmehr der Unterschied zwischen Sommerund Winterbutter hauptsächlich darin zu suchen ist, dass die

<sup>1)</sup> Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1887, S. 317.

<sup>2)</sup> Sui methodi atti a distinguere il burro artificiale dal burro naturale et le loco miscele. 1888.

<sup>3)</sup> Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1889. No. 28, S. 179.

Kühe während der Zeit des Weidens und der Grünfütterung sich meistens in den ersten Stadien der Lactationsperiode befinden." Dem gegenüber stellen sich die Untersuchungen Ad. Mayer's 1), welche zeigen, dass nicht allein die Lactationsperiode, sondern entschieden auch die Fütterung einen bedeutenden Einfluss auf den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren ausübt. Mit Sauerfutter und Leinkuchen z. B. wurde die Sättigungszahl bis zu 20.2 ccm 1/10 n. Kali für 5 g Butterfett herabgedrückt.

Pellegrino Spallanzani<sup>2</sup>) untersucht in ähnlicher Weise, wie Besana, eine grössere Anzahl Butterproben aus verschiedenen Gegenden Italiens. Die 70 von ihm analysierten Buttermuster ergaben Schwankungen von 20.63—30.60 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. Alkali für 5 g Butterfett (vom 4. Juli 1888 bis 25. Februar 1889). In Übereinstimmung mit Ad. Mayer kommt auch Spallanzani zu der Schlussfolgerung, dass die Fütterung dieses Verhalten der flüchtigen Fettsäuren beeinflusse.

Es ist zu bedauern, dass nicht allen oben erwähnten Resultaten dieselbe chemische Untersuchungsmethode zu Grunde liegt, denn durch diese Verschiedenheit in der angewandten Methode ist ein Vergleich zwischen ihnen schwer durchzuführen.

Die Basis jener Untersuchungsmethoden ist die Methode Reichert, welche bald von diesem, bald von jenem Forscher mehr oder weniger modifiziert wurde.

Der Methode Reichert <sup>8</sup>) und ihrer Modifikation Meissl's <sup>4</sup>) wurden von Wollny <sup>5</sup>) verschiedene Fehlerquellen nachgewiesen, und zwar: Verlust an flüchtigen Fettsäuren durch die Esterbildung beim Verseifen, welches im offenen Kolben in siedendem Wasserbade vorgenommen wird: die Buttersäureäthylester entweichen mit dem verdampfenden Alkohol. Natürlich ist dieser Verlust abhängig von der zugesetzten Menge Alkohol und Alkali. In Berührung mit der atmosphärischen Luft nimmt ferner das Alkali Kohlensäure an und erhöht dadurch bei der Destillation scheinbar den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Über Schmelzpunkt und chem. Zusammensetzung der Butter bei verschiedener Ernährungsweise der Kühe. Landw. Vers.-Stat. Bd. 34, 1888 2 961

<sup>2)</sup> Contributo allo studio degli acidi grassi volatili di Burro.

<sup>3)</sup> FRESENIUS. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879, No. 18, S. 68.

<sup>4)</sup> DINGLER's polytechn. Journal 1879, Bd. 223, S. 229.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Milchztg. 1887, No. 32, 33, 34, 35.

Um jene Fehlerquellen — Wollny nennt deren noch mehrere andere — zu umgehen, verseift letzterer am Rückflusskühler und wendet alkoholische Natronlösung an. Ich lasse hier die Beschreibung der von mir einigermasen vereinfachten Methoden Wollny's folgen, in der Form, wie ich sie bei meinen Versuchen angewandt habe.

Die Butterproben wurden sofort nach dem Empfang ausgeschmolzen und filtriert; das Abwägen des flüssigen, klaren Butterfettes (5 g) geschah in kleinen Röhrchen aus sehr leichtem Glase, welche zuvor tariert, nach dem Abwägen mit dem Butterfett in den Kolben geworfen wurden, worin sich der Verseifungs- und Destillationsprozess vollzog.

Methode Reichert-Meissl-Wollny. Im Kolben, worin sich bereits eine Platinaspirale und einige Stückchen Bimstein befinden, werden zu dem abgewogenen Fette 20 ccm 96 % Alkohol und 2 ccm 50 % Natronlauge, welche unter Kohlensäureabschluss bewahrt und abgemessen wird, hinzugefügt und die Mischung am Rückflusskühler unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens im siedenden Wasserbade 1/4 Stunde lang erwärmt.

Dann wird der Alkohol am geschlossenen Kolben abdestilliert, wobei der letztere 3/4 Stunden lang im siedenden und bedeckten Wasserbade liegen bleibt und darauf mittelst einer Pipette 100 ccm ausgekochtes destilliertes Wasser in den Kolben eingefüllt, welcher dann noch mit dem Kühler verbunden bis zur Lösung der Seife im Wasserbade liegen bleibt. klare Seifenlösung wird darauf sofort mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm engl. Schwefelsäure auf 1 l verdünnt) versetzt und der Kolben sogleich mit dem Kühler verbunden. Zu dieser Verbindung dient ein 7 mm weites Glassrohr, welches 1 cm über dem Kork zu einer Kugel von 2 cm Durchmesser aufgeblasen und unmittelbar darauf in stumpfem Winkel schräg nach unten gebogen ist. Mit dem Kühler wird es mittelst eines nicht zu engen Kautschuckschlauches verbunden. Hierauf wird die Mischung im Kolben zunächst durch eine ganz kleine Flamme so lange ohne Kochen erwährmt, bis die Fettsäuren zu einer klaren durchsichtigen Masse geschmolzen sind; darauf wird der Hahn des Brenners weit geöffnet, die Zeit notiert und innerhalb 1/2 bis 3/4 Stunden genau 110 ccm in einem Messkolben abdestilliert.

Nachdem man das Destillat durch Umschütteln gemischt und davon in einem Messkolben 100 ccm abfiltriert hat, wurden diese in ein Becherglass gegossen, einige Tropfen Rosolsäurelösung hinzugefügt und mit 1/10 n. Alkali titriert, bis Rotfärbung eintritt. Die erhaltene Anzahl ccm  $^{1}/_{10}$  n. Alkali für die titrierten 100 ccm wird auf das Gesamtdestillat (110 ccm) umgerechnet.

eigenen Orientierung wurde die unsprüngliche REICHERT'sche Methode mit dem Verfahren Wollny's, mit und ohne Berücksichtigung der atmosphärischen Kohlensäure, verzlichen:

	Λ.	В.	С.
	Methode Reichert.	Modifikation Wollny (ohne Berücksichtigung der Kohlensäure).	Modifikation Wollny (genau befolgt).
•	29.1	30.36-29.92-29.81	29.15—29.37
	28.4	30.58—30.36	29.87—29.15
	100 ccm Destillat	10 ccm Destillat	110 ccm Destillat
Im	Mittel: 28.75 ccm	30.20 ccm	29.26 ccm.

Indem durch die Erhaltung der Ester und den freien Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure (B) das Resultat höher ist als jenes der Methode Reichert (A), liegt das Resultat der streng befolgten Vorschrift Wollny zwischen diesen beiden Zahlen, indem hier die Ester erhalten bleiben, der Zutritt der atmosphärischen Luft aber vermieden war.

Die Untersuchung erstreckte sich über 178 Butterproben, herrührend aus den neun oben genannten Provinzen. giebt eine allgemeine Übersicht der erhaltenen Zahlen.

In den folgenden Tabellen sind die Untersuchungsresultate für jede einzelne Provinz zusammengefasst und näher beschrieben.

Das Alter, die Anzahl und die Rasse der Tiere wurde bei der Beurteilung der Resultate nicht berücksichtigt; jene Angaben dienten nur zur allgemeinen Orientierung. Die Anzahl der Milchtiere ward absichtlich niedrig gehalten, um soviel wie möglich etwaige Abnormitäten der Butter konstatieren zu können, welche in der aus der Milch einer grösseren Anzahl Kühe produzierten Butter weniger bemerkbar sind, indem diese eher Durchschnitts- als Grenzzahlen liefern würde.

# Tabelle I. Allgemeine Übersicht der erhaltenen Sättigungszahlen.

Vom Juni 1889 bis Juni 1890.

Z&ZOIO#HZZ&ZOIO#	THENMHOOLOU .	
Groningen Drenthe Gelderland Nord-Holland Süd-Holland Zeeland Nord-Brabant Limburg Friesland Groningen Drenthe Gelderland Nord-Holland Süd-Holland Süd-Holland	Friesland Groningen Drenthe Gelderland (I) Gelderland (II) Gelderland (III) Gelderland (III) Gelderland Süd-Holland Süd-Holland Zeeland Nord-Brabant Limburg	Provinzen
21. Okt. 16. " 14. " 16. " 16. " 16. " 18. " 1. " 28. Fbr. 1. " 1. " 21. " 22. " 23. " 24. " 25. " 26. " 27. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28. " 28.	1. Juni 1. Juni 1. Juni	Datum
25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83 25.83	27.9 26.8 26.2 25.7 28.8	Sättig Zahl
2. NOV. 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " 11. " " " 11. " " 11. " " " 11. " " 11. " " " 11. " " " 11. " " " 11. " " " "	16. Jun ""  "	Datum
25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5	25.5 27.8 26.6 27.8	Sättig Zahl
27. Nov. 15. " 16. " 16. " 16. " 16. " 16. " 17. " 18. April 1. " 1. " 1. " 2. "	1. Juli "" ""	Datum
24.4 29.4 29.9 20.7 21.7 24.9 24.9 24.9 24.9 24.9 24.9 24.9 24.9	0000	Sättig Zahl
	5.Juli ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	Datum
25.1 25.1 25.1 25.2 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3	0 2 8 2 7 0 4 7 0 0	Sättig Zahl
15	1. Aug. 1	Datum
29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 29.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30 20.30	21.4 27.6 27.6 27.5 29.1 26.4 26.7	Sättig Zahl
7. Jan 11. 33. 33. 33. 33. 33. 33. 33. 33. 33.	16. Aug 19. " 19. " 15. " 16. " 16. " 11. " 11. " 16. " 17. "	Datum
25.8 27.6 27.6 27.6 27.6 27.6 27.6 27.6 27.6	22222222222222222222222222222222222222	Sättig Zahl
17. " 16. " 114. " 115. " 116. " 116. " 117. " 117. " 118. " 118. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119. " 119.	1. Sept 1. 1. 1. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2.	Datum
المستحدث والمستحدد والمستحد والمستحدد والمستحد والمستحدد والمستحدد والمستحدد والمستحدد والمستحدد والمستحد		Sättig Zahl
19. Junii	17.Sept 15. " 15. " 17. " 17. " 18. " 18. "	Datum
24.5 26.5 27.5 29.3 29.3 31.5 1   1   1   1   1   1   1   1   1   1	34010 GG0C	Sättig Zahl
15. 3	9	Datum
24.3 24.3 24.3 27.8	26.0 26.0 26.0 26.0 26.0 26.0 26.0	Sättig Zahl

Tabelle II. Ergebnisse der Milch aus verschiedenen Provinzen.

ă
-
æ
_
ZŽ.
۵
<b>~</b>
E
-
N
M
7
▶
Ľ
Ě
4
•
•
_

				1: 110	TIONING ETIONIONIA.		
Datum	Sättig Zahlen	Anzahl der Kühe	Alter	Rasse	Fütterung	Zeitpunkt des Kalbens	
1889: Juni 97.9— Juli 90.0— August 31.4— Septbr. 28.6— Oktbr. 26.0 Novbr. 25.1 Dezbr. 26.6— 1890: Januar 24.0 März 90.5— Maira 90.5— Mai 92.3— Juni —	Juni 27.9—28.3 Juli 80.0—30.0 August 81.4—28.7 Septbr. 28.6—27.2 Oktbr. 26.0 — Novbr. 26.1 — Dezbr. 26.6—24.6 Febr. 24.0 — März April — 29.9 Mai 82.3—29.8 Juni — 30.	30 32 32 32 30 30 116 27 28	Die Mehrheit 2 bis 5 Jahre, einzelne 5—8 Jahre.	Frie- sischer Rasse.	Weidegang. Tellweiser Übergang sur Stalifiterung Heu u. 100 kg Leinkuchen pro Woche, täglich Buttermilch.	1889: 7 im Febr. 6 Marz 10 Mai 7 Mai 1 Juli 1890: 8 im Febr. 44 Marz 5 April 3 April	Deutlich macht sich hier der Einfluss der Lackation geltend; die Zahlen steigen Anfang des Mitzt: während Februar noch Anfang gebt, liefert Mirz bereits 30.5. In Stallfütterung ist vom Dezember ab die Sahlfütterung ist vom Dezember ab die nicht von ihr herriihren, dagegem seheinen sie für Mai oder vielmehr für den Juter hervorgerufen zu sein.  Der Boden ist schwerer Thonboden (Dantumeradee). Die Fütterung schlägt gut an; die Sättigungszahlen sind ziemlich hoch. — Im Sommer 1889 war die Butter weniger fest vie gewöhnlich; die Ursache könnte wohl in der Art der Dingung der Wiese gesucht werden.
				II. Provi	II. Provinz: Groningen.	وا	
	26.7—27.8 27.9—27.3 27.6—23.7 26.2—24.4 22.2—23.4	<b>Φ 2:Φ 2 2</b>	3-6 Tehre	Groninger	Weidegang. Tellwel:er Übergang zum Stall-futter u.a. Blätter von Futterrüben.	1889: 5/März im{April 1 im Juli	Wo hier die Lactation vom Juli 1889 bis zum Junnar 1890 sistert ist, sehen wir den Einfluss der Stallfütterung neben dem des Woldeganges: durch eritere werden die Stätigungszahlen erheblich herabgodich in Novb. — Blätter von Fütter-rühen n. s. w. — Anden wir zoger 21.7.
Novbr. Dezbr. 1890: Januar Febr. März April Mai	21.7 22.5 24.5 31.7 24.3	: :4 : :00 : :	4-8 Jahre.	Rasse, gekreuzt mit Durham.	Stallfutter, abwechselnd: Heu, Lein- kuchen, Gerstenmehl Bohnen.	1890: 1 im Jan. 5 " Febr. 8 " Mārz	Mit dem Beginn der Lactation werden sie wieder allmähisch höher.

11.	
Tabelle	
non	
rtsetzung	
Δ.	

		Deutlion ist hier die Steigung mit Anfang der Lactation, wo die meistes Mitohtere gekalbt haben, bemerk her; der Einfluss des Futters tritt hier weniger scharf hervor. Im all gemeinenst kein grosser Unterschie zwischen den Skttigungszahlen be nerkbar. Die niedrige Zahl 23.8 im Juli ist vielleicht einer Trockne zu zuschreiben, welche im Sommer 1856 einige Zeit herrschte, das Gras was zu einem Zeichnicke sehr ditre, die Butter zeigte auch eine lachteur Batten zeigte auch eine lachteur geit.		Diese Zahlen lassen keine Schluss folgerung zu; es ist nur hierbei zu hemerken, dass die Stittigungszahler zitemlich niedrig sind, zumal in Mittd der Zeit des Weideganges.	•	Intolge der Lactation ist ein Steigung der Sättigungszahlen be merkher, während der Übergang zur Stalfutter sofort niedere Zahlen gieb gegenüber dem Weidegang. Im allgemeinen sind hier dis Sättigungszahlen hoch zu nennen,
Fortsetzung von Tabelle II.   III. Provinz Gelderland.	Zeitpunkt des Kalbens	1889: 2 im Jan. 2 Febr. 4 Mārz 1 April 1 Juni 6 Sept. 1 Nov. 13 Nov. 1890: 2 im Jan. 6 Febr. 6 Febr. 4 Mārz	d.	1889: FebrMai 1 im Juli		1889:1 im Sept. 2 " Nov. 1 " Dez.
	Fütterung	Weidegang. Tellweiser thergang zum Stallfutter: Kallfutter: Kraftfutter). Weidegang.	Provinz Gelderland.	Weidegang.	Provinz Nord-Brabant.	Weidegang, tallweiser Ubergang zum Stallutter. Stallutter: (Roggen, Hafermehl).
	Rasse	Groninger, Geldersche, Hollän- dische Rasse und Kreuzung Shorthorn.	IV. Prov	Holl. Angler, Groninger.	1 1	Nord- Brabanter Rasse
	Alter	Grössten- teils 3-6 Jahre, einzelne 7-14 Jahre.		2-8 Jahre.		3—12 Jahre.
	Anzahl der Kühe	26.2 Schwankte 27.6 in 1889 23.8 zwischen 24.4 24 und 29, 26.1 in 1890 23.5 zwischen 25.9 31 und 32. 27.5 29.8 29.9 27.1		9		<b>80</b>
	Sättig Zahlen	25.55 28.55 28.55 28.53 28.50 29.04 29.41 29.41		Juni 25.7—25.1 Juli 25.9—26.7 August 27.3—25.0 Septbr. 25.0—25.9		26.7—26.0 24.8 28.9—28.8 31.4—30.7 29.2—29.8 28.0—29.8
Fortsetzung	Datum	1889; Mai — 1805; Juni 26.5— Juli 26.2— Juli 26.2— August 28.3— Septbr. 23.1— Oktbr. 26.0— Novbr. 26.9— Dezbr. 28.9— 1890; Januar 29.0— Febr. März April 29.4— Mai 27.6—		1889: Juni 25.9- Juli 25.9- August 27.3- Septbr. 25.0-		1889: Juli August 26.7- Septbr. 24.8 Oktbr. 28.9- Novbr. 31.4 Dezbr. 29.2- 1890: Januar 28.0- Febr. 31.5

_
_
~
•
40
Z
- 63
Zeeland
-
-
-
_
-
•
•
-
0
· c
_
Provinz
_
_
Η
_

	Wir sehen hier eine stufenweise Abnahme der Sättigungszahlen bis zum Antange der Lactefonsperiode, wo eine plützliche Steigerung eintritt (1890). Indem der Einfluss der Liectstein im Frithjahr 1898 sich gewiss nicht mehr im Hochsonmen hat geltend machen können, dürfte der Schluss berechtigt sein, dass die Abnahme der Qualität des Weiderfutters mit der vorgeschrittenen Jahreszeit die obengenannte stufenseite Abnahme der fluchtigen Fettsahren bedingt.  Ob die hohen Zahlen fer das Enderschlien ein die hohen Zahlen fer das Enderschlien ein Einfluss der Instehen schlieselich dem Einfluss der Instehen sattigen Wieserfutters in jenen Mond, auch dem Einfluss des jungen, sattigen Wieserfutters in jenen Monden instehen werden müssen, ist leider nicht zu entscheiden, indem von Mitte März bis Mitte Mai keine Butterproben eingeschickt wurden.		Eine erhebliche Abweichung ist zwischen den erhaltenen Zahlen nicht bemerkbar; am niedrigsten sind sie im November und Dezember, also	der Lactation, wo sich einige Steigerung zeigt. Beim Beginn des Weideganges im Mai, kurs nach der Lactation, dentet die hohe Zahl 29 8 entachieden auf den Einfluss des jungen Wiesen- futters.
•	1889: im Febr. " Mārz " Mai 1 " Nov. 1 " Dez. 1890: 5 im Jan. 1 " Mārz 3 " April 1 " Mār	•	1889: FebrMai	1890: 2 im Jan. 2 " Febr. 4 " Marz 3 " April
rrovinz zeelanu.	Weidegang.  Heu.  Weidegang.	Proving Drenthe.	$\left. ight\}$ Weidegang.	thergang same Stalifutter Heu, Leinkuchen. Heu, Leinkuchen. Weidegang.
VI. FI	Kreuzung zwischen nordholl. und englischer Rasse.	VII. P	Deutsche Rasse.	
	6—8 Jahre.			21/2—8 Jahre.
1	6 +I		12	+ 10
	28.8 – 27.8 28.4 – 27.8 28.5 – 28.3 28.5 – 28.3 24.8 – 29.1 28.2 – 29.1 29.2 – 29.1 29.2 – 29.1 29.2 – 21.3 31.4 – 31.3		26.9—24.9 26.9—27.8 25.7—26.4	25.5 – 24.3 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24.5 – 24
	Juni Juli August Septbr. Oktbr. Januar Januar Mārz April Mai		Juni Juli August	Oktbr. Oktbr. Novbr. Januar Febr. März April
	1890:		1889:	1890:

Fortsetzung von Tabelle II.

		Der Einfuss des Futters zeigt i indem beim Weddegang eine alli Abnahme der Zahlen bemerkbar, im Herbet; Heu und Leinkuche ziemlich gleiche Zahlen wir das	futtor im August, September, Oktober and Anfang November.  Dor Eintritt der Lactation macht sich			*	Diese wenigen Zahlen seigen den Ein- fluss des Weldefutters stufenweise Ab- nahme bei vorgerlickter Jahrenseit: die	niedrigen Zahlen der letzten Monste des Jahres haben wohl ihre Ursache in der spärlichen Fütterung.		Diese Butterproben wurden von zwei verschiedenen Landwirten eingesandt, und zwar vom Juni bis zum Dezember 1889 vom einen, und von da an bis im Juni 1890 vom anderen. Obwohl die ersten Zahlen eine fast regelmässige Abnahme zeigen, ist besonders die letzte Zahl (18.6) im biößsten Grade auffallend. Indem die Bohtheit Grade auffallend. Indem die Bohtheit	are functioned varieties are selected and an are selected unterliegt, sind jene Zahlen deswegen nur mit Vorsicht in Betracht zu ziehen und dürften allein die Übergangsstufen einigen
and.	Zeitpunkt des Kalbens	1889: 17 vom Febr.— Mai 1 im Septbr.	1 " Dezbr.	10 ", Febr. u. im März			1889: FebrApril 2im Juni u. Juli	(gewöhnlich im März oder im April.)	nd.	1889: Febr. — Mai	
Fortsetzung von Tabelle II. VIII. Provinz Nord-Holland.	Fütterung	brace Weidegang.	Hen und	Leinkuchen.	Weidegang.	Provinz Limburg.	Weidegang.	Weidegang u. Blättern von Zuckerrüben.	Provinz Süd-Holland.	Weidegang.	
	Rasse					IX. Pr		Holl. Rasse.	X. Prov	Süd-Holl. Rasse.	
	Alter	eirea 19 2—7 Jahre.				3-6 Jahre.		3—8 Jahre.			
	Anzahl der Kühe					50		50			
	Sättig Zahlen	29.0 — 29.1 — 26.8 27.7 — 26.4 —		31.8	29.8		26.0 $ 26.1 - 25.8$	23.9—23.7 24.2 — 27.1 — 21.8 —		28.3—26.6 27.0—26.4 24.2—23.4 22.4—22.2 22.0—20.7 18.6	
Fortsetzung	Datum	1889: Juli Angust Septbr. Oktbr.		Febr. März	Mai		1889: Juli August	Septbr. Oktbr. Novbr. Dezbr.		1889: Juni August Septbr. Oktbr. Novbr.	•

Wert haben für eine richtige und massgebende Beurteilung derselben. Zeigen die ersten 11 Zehlen bei fortweibrendem Weidegang eine regelmässige Abstufung, so sind die Zahlen für die Butter des anderen Einseuders schon in December bedeutend höher wie die vorhergehenden; sie steigen sichtlich mit dem Anfange der Lactation und befanten diese Enbihung der Sittigungssahl im Übergang zum Weiderung bei. Wir seben her geringere Zahlen beim Btallitter (Hen u. Leinkuchen) wie beim Wallegang (Einfluss der Art des Futters).
Groninger Heu- und J3 im Februar und Süd-Holl.  Weidegang.
Heu- und Leinkuchen. Weidegang.
Groninger und Süd-Holl.
3—9 Jahre.
30
Dezbr. 24.6 — [1890: Januar 22.9—21.3] Febr. 22.3—24.3 Mārz 26.8—26.6 April 26.2—26.1 Mai 29.7—25.8 Juni 26.9 —

Tabelle III. Zusammenstellung der Resultate.

				P	Provinzen.	e n.				für of	für einen Monat
Monate	Friesland	Groningen	Drenthe	Gelderland	Nord- Holland	Süd- Holland	Zeeland	Nord- Brabant	Limburg	Max.	Max. Min.
1880. Inni	07.0 99.9	967 979	0 6 9 90	3 36 6 36 0 F6 6 30 8 76 7 36 8 86		9 96 8 96	8 86 8 86 8 86 8 86			0 06	076
		97 0 97 8	96 9 97 8	30 0 97 0 97 8 96 0 97 8 97 8 99 8	000	97.0 - 96.4	97 0 96 4 98 4 95 7 30 0	30.0	080	20.0	0 4.0
August	31.4 - 28.7	28.7 27.6—23.7 25.7—26.4 23.8—	25.7—26.4	23.8—88.3 29.1	-26.8	26.8 24.2 — 23.4	23.4 26.4 - 25.3 26.7	- 1	26.0 26.1 — 25.8 31.4	31.4	23.4
Septhr.	28.6 - 27.2	26.2-24.4	24.3—24.6	27.2 26.2 - 24.4 24.3 - 24.6 24.4 - 23.1	27.7	23.4 - 22.2	22.2 25.5 - 26.3		23.9—23.7	28.6	23.2
Oktbr.	26.0	22.2-23.4	23.9 - 25.0	22.2-23.4 23.3-25.0 26.1-26.0 26.4	l	22.0 - 20.7		28.9-28.8		28.9	20.7
Novbr.	25.1 —	21.7 - 25.9	23.6 - 23.5	23.5-26.9	I	18.62	1	24.4 31.4—30.7 27.1	27.1 —	30.7	18.6
Dezbr	26.6 - 25.3	25.3   25.1 - 24.1   22.8 - 24.8   25.9 -	22.8-24.8	25.9—28.8	I	24.6	29.1	29.2-29.8	21.8	8.63	21.8
1890: Januar	24.6	24.7 - 25.0	24.7 - 25.0 25.0 - 23.5 28.8 - 29.0	28.8—29.0	-26.2	26.2 22.9—21.3 26.8—	26.8-28.5	28.5 28.0 - 29.5	i	29.6	21.3
Febr.	24.0	24.5-25.7	26.5 - 24.3	27.5-30.4	İ	22.3—24.3 29.2—	1	27.831.5	1	31.5	22.8
März	1	24.8 - 31.3	25.4 - 26.1		31.8-29.4 25.8-26.6 26.3	25.8-26.6	26.3	1	1	31.8	25.4
April	186.6	31.7 - 30.0	24.2 - 23.1	29.9 - 29.4	28.8 - 29.0	26.2—26.1	1	1	1	31.7	23.1
Mai	32.3 - 29.8	29.8 26.0	23.2-29.3	27.1-27.6	29.8	29.7—25.8	25.8 31.3	1	I	32.3	23.2
Juni	30.0	24.3	ı	27.3	1	- 6.9g	31.4 —	1	1	31.4	24.3
Für das ganze	*									Für e	Fur ein ganzes
Jahr für eine	•									Jahr	Jahr für alle
Provinz:						_				Pro	Provinzen
Maximum	32.3	31.7	29.3	30.4	31.8	29.1	31.4	31.5	27.1	32.3	32.3 (18.6)21.7
Minimum	24.0	21.7	22.8	23.1	25.9	(18.6)	24.2	24.8	21.8		

Das eingangs erwähnte Buttergesetz wurde im Frühjahr 1889 von den General-Staaten angenommen und erhielt am 23. Juni desselben Jahres die königliche Bestätigung.

Artikel I dieses Gesetzes lautet: "Im Sinne dieses Gesetzes ist Butter der Fettartikel, welcher ausser Salz- und Färbemitteln keine anderen Bestandteile enthält als solche, die von Milch herrühren, und ist Surrogat von Butter der Fettartikel, welcher keine Butter ist, sondern ihr ähnlich sieht und dienen kann, sie zu ersetzen".

Das Gesetz unterscheidet: Butter, Margarine und Surrogat; werden beide letztere zum Verkauf angeboten oder in den Handel gebracht, so müssen sie deutlich etiquettiert sein. Wird Margarine oder Surrogat verkauft ohne die betreffende Aufschrift, so werden die Verkäufer auf Grund dieses Gesetzes bestraft und zwar mit Gefängnishaft von höchstens zwei Monaten oder mit einer Geldstrafe von höchstens 200 Gulden. Im Falle eines wiederholten Betruges innerhalb eines Jahres werden die doppelten Strafen auferlegt.

Seit dem 1. Februar 1890 ist dieses Buttergesetz in Wirkung, und seitdem wurden von mir, als von der Regierung angestellten vereideten Sachverständigen, bereits 177 gerichtlich mit Beschlag belegte Butterproben untersucht. 53 wurden von mir beanstandet; die meisten Sättigungszahlen schwankten (für 5 g ausgeschmolzenes Fett) zwischen 0.1 und 6 ccm; einzelne (6) zwischen 11 und 18; die übrigen, nicht beanstandeten, Butterproben ergaben fast alle weit über 23 hinausgehende Sättigungszahlen, einzelne (8) nur schwankten zwischen 19 und 23.

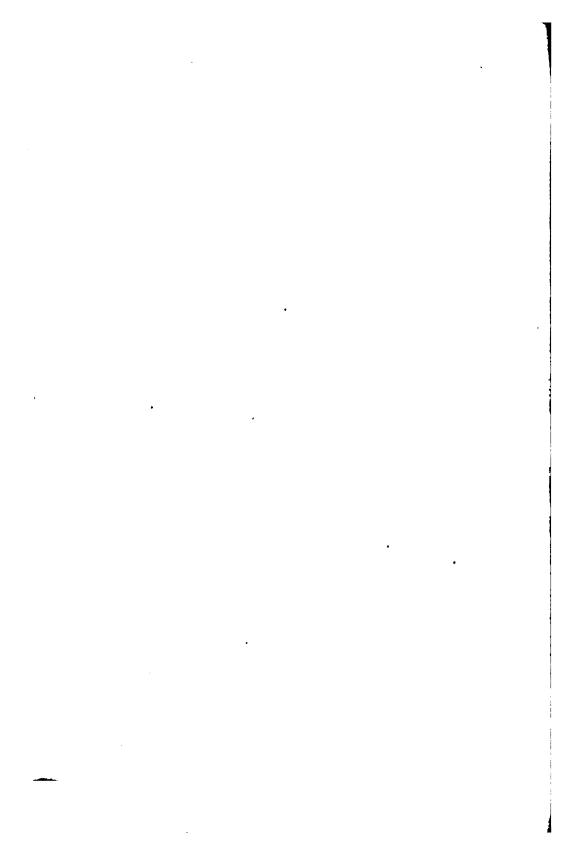
Auf Grund der vorliegenden Arbeit glaube ich die folgenden Sätze aufstellen zu dürfen:

- 1. Die Bildung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter ist sowohl abhängig von der Lactation, als von der Fütterung.
- 2. Beim Eintritt der Lactation steigt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren; im Verlauf derselben fällt er. Im Anfang des Weideganges steigt die Anzahl der flüchtigen Fettsäuren, resp. wird sie auf einem ziemlich hohen Stand erhalten; bei fortgeschrittener Jahreszeit nimmt jene Anzahl

wieder ab. — Futterrübenblätter scheinen die Sättigungszahl herab zu drücken; Heu und Leinkuchen geben ziemlich gleiche Zahlen wie Wiesengras im Spätherbst.

- 3. Wegen der grossen Abwechselung der Zeit, worin die Lactation eintritt, wegen des Einflusses, welchen verschiedenartiges Futter auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren ausübt, lassen sich weder für die einzelnen Provinzen, noch für die einzelnen Monate, massgebende Grenzzahlen feststellen.
- 4. Als untere Grenze für die Beurteilung der Butter im allgemeinen auf Grund des Reichert-Meissl-Wollnyschen Verfahrens dürfte die Sättigungszahl 19 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> normales Alkali für 5 g ausgeschmolzenes Butterfett als statthaft bezeichnet werden können.

Der analytische Teil dieser Arbeit ist unter Beihülfe des Herrn Assistenten Dr. C. Welleman ausgeführt worden; gern benutze ich die Gelegenheit, jenem Herrn meinen Dank an dieser Stelle auszusprechen.



# Citronensäure als normaler Bestandteil der Kuhmileh.

### Von

### THEODOR HENKEL.

Ausser Eiweissstoffen, Fett, Milchzucker und Aschenbestandteilen sind in der Milch noch geringe Mengen anderer Stoffe enthalten, welche man bei der Analyse oder bei Untersuchungen über die Eigenschaften der Milch in der Regel unberücksichtigt lässt.

An stickstoffhaltigen Körpern wurden neben Eiweissstoffen gefunden: Harnstoff, Hypoxanthin, Ammoniak, welche, weil im Blute und Gewebsflüssigkeiten enthalten, auch in die Milch gelangen können. Die ältere Angabe, dass Peptone in der Milch enthalten seien, ist nach neueren Untersuchungen unrichtig 1). Lecithin ist als normaler Milchbestandteil mit Sicherheit erkannt. Von stickstofffreien Stoffen wurde nur Cholesterin als normaler Milchbestandteil nachgewiesen, während die von Ritthausen2) gemachte Angabe, dass in der Milch auch ein dextrinartiger Körper enthalten sei, noch näherer Untersuchungen bedarf.

Unter den bisher nachgewiesenen Milchbestandteilen vermisst man aber organische Säuren, deren Anwesenheit in der Milch man aus dem Verhalten der Milchsalze mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern kann.

SOXHLET<sup>8</sup>) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die in der Milch gelöste Kalkmenge im Widerspruch zu stehen scheine mit dem Gehalt der Milch an gelöster Phosphorsäure, und die Vermutung ausgesprochen, dass eine organische Phosphorsäure, deren neutrales Kalksalz löslich ist, in der Milch enthalten sei. Söldner hat dann weiter in seiner Arbeit über "die Salze der Milch") näher begründet, wärum die Zusammen-

<sup>1)</sup> Hammaesten, Jahrb. f. Tierchemie, 6.13. Hofmeister, Zeitschrift f. physiol. Chemie, 2, 288. Dogiel, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 9, 591.

<sup>2)</sup> RITTHAUSEN, Journ. f. prakt. Chemie N. F. 15, 329.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 6, 1.

<sup>4)</sup> Landw. Vers.-Stationen 35, 354.

setzung der in der Misch gelösten Salze zu der Annahme dränge, dass in der Milch organische Säuren enthalten sein müssen.

Milchsäure ist in der frischen Milch nicht vorhanden, wie schon Haidlen¹) gezeigt hat; ihr Fehlen in frischer Milch ist übrigens schon daraus zu entnehmen, dass die in gestandener Milch gefundene Milchsäure erst durch einen Gärungsvorgang aus dem Milchzucker entstanden ist, die Milch aber. solange sie sich in der Drüse befindet, keimfrei ist, also frisch gemolken auch noch keine Zersetzungsprodukte enthalten kann.

Die einzige Angabe in der Litteratur über das Vorkommen einer organischen Säure in der Milch rührt von Duval<sup>2</sup>) her, welcher mitteilt, dass er in der frischen Pferdemilch das Salz einer Säure gefunden habe, welche in Gruppen von kleinen Nadeln krystallisiert, nicht flüchtig ist, beim Erhitzen einen eigentümlichen Geruch verbreitet und nach ihrem Verhalten zu salpetersaurem Silber und Eisenchlorid sich von der Hippursäure unterscheide. Duval nennt die Säure Acide equinique.

Meine Untersuchungen über den Gehalt der Milch an organischen Säuren führten zu einem Ergebnis, welches, wie Söldner in der schon genannten Arbeit näher darlegte<sup>8</sup>), eine fühlbare Lücke in unseren Kenntnissen über die Zusammensetzung der Milch ausfüllt.

Nach den früher citierten Erwägungen müssen die in der Milch vermuteten organischen Säuren sich als lösliche Salze im Milchserum befinden. Die Schwierigkeit, Milchserum ohne weitere chemische Eingriffe, also durch Thonzellen-Filtration zu gewinnen, nötigte mich zunächst, Serum zu verwenden, welches durch Abscheidung des Käsestoffs mittelst Labferment erhalten und auf folgende Weise von noch gelösten Eiweissstoffen befreit war. Frisch centrifugierte Magermilch wurde durch eine kräftige Labfermentlösung (auf 2 Liter Milch 0.1 ccm) innerhalb einer halben Stunde zur Gerinnung gebracht, der Käse abgepresst, die erhaltenen trüben Molken mit 10 ccm Normal-Essigsäure und mit 10 g fein aufgeschlemmter spanischer

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Phys. 45, 263.

<sup>2)</sup> Duval, Compt. rend. 82, 419.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) SÖLDNER bezieht sich auf eine vorläufige Mitteilung über meine Versuchsresultate, welche Herr Prof. Soxhlet der Münchener Morphol. Physiol. Gesellschaft machte; Bericht hierüber Münch. Med. Wochenschrift 1888 Nr. 19.

Klärerde pro Liter versetzt, aufgekocht, filtriert, mit Kalkmilch soweit neutralisiert, dass die Acidität normalen Milchserums erreicht wurde (100 ccm entsprechend 3.2 ccm Viertel-Norm.-Natron) und nochmals filtriert.

Die Anwendung der spanischen Klärerde, wie solche zum Klären von Wein etc. verwendet wird, ermöglicht fein susspendierte Eiweisskörper, welche sonst jeder Filtration widerstehen und die Filtrate opalisierend erscheinen lassen, aus der Lösung zu beseitigen. Auf diese Weise wurde ein vollkommen klares Milchserum von normaler Acidität erhalten, welches nur noch ausserdem etwas essigsauren Kalk enthielt.

Beim Eindampfen des Serums, was zunächst in der Absicht geschah, die Lösung behufs weiterer Verarbeitung zu konzentrieren, schied sich ein pulveriger Niederschlag aus, der abfiltriert mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Milchzucker-Reaktion ausgewaschen und mit Äther-Alkohol entwässert folgendes Verhalten zeigte:

Im Reagenzglase erhitzt: Abscheidung von Kohle und Auftreten von Aceton-Geruch; auf dem Platinblech erhitzt: Verglimmen unter Zurücklassen von schwer verbrennbarer Kohle; letztere auf dem Gebläse verascht giebt weisse Asche, die aus Ätzkalk besteht und nur Spuren von Phosphorsäure enthält. Die bei 100° getrockneten Niederschläge aus 6 verschiedenen Milchproben enthielten 32—36,4°/0 Calciumoxyd; 2 Proben waren frei von Phosphorsäure, die übrigen gaben, qualitativ geprüft, mehr oder minder schwache Phosphorsäure-Reaktion. Man hatte es also mit dem Kalksalz einer organischen Säure zu thun, welchem öfters eine geringe Menge Calciumphosphat beigemischt war.

Zur Abscheidung der organischen Säure wurde in verschiedener Weise verfahren:

A. Das Kalksalz wurde mit soviel einer Oxalsäurelösung gekocht, als zur Bindung des Kalkes erforderlich war; beim Eindampfen des Filtrats schied sich zunächst eine Kalkverbindung in perlmutterartig glänzenden Blättchen aus, welche abfiltriert, wie später gezeigt werden wird, aus einem sauren Kalksalz der organischen Säure bestand; das zum Sirup eingedampfte Filtrat krystallisierte nach einigen Tagen zu einem festen Kuchen.

B. Das Kalksalz wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, zur Lösung Bleiessig hinzugefügt, das ausgewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung zum Sirup eingedampft. Aus dem Sirup krystallisierten nach 5 Tagen über Chlorcalcium büschelförmig angeordnete Nadeln von ziemlicher Grösse; die Krystalle wurden in Alkohol gelöst, eine geringe Menge flockiger Ausscheidung abfiltriert, zum Sirup neuerdings abgedampft und der Krystallisation überlassen.

Sowohl die nach A als nach B erhaltenen Krystalle wurden zur Anstellung qualitativer Reaktionen verwendet, zur Darstellung grösserer Mengen der reinen Säure aber folgendes Verfahren eingeschlagen, welches in einfacherer Weise grössere

Ausbeuten und reinere Präparate gab:

C. 200 Liter frisch gemolkener Milch — in Portionen von je 100 Liter pro Tag — wurden in der früher angegebenen Weise von Eiweissstoffen befreit und das klare Serum auf einer flachen Nickelpfanne unter schwachem Sieden auf etwa  $^{1}/_{10}$  eingedampft und so 350 g lufttrockenes Kalksalz gewonnen.

Das Salz wurde portionenweise mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; 2 g des Salzes verbrauchten beim Titrieren mit Methyl-Orange 10.5 ccm Halb-Normal-Schwefelsäure, um allen Kalk an Schwefelsäure zu binden und einen minimalen Überschuss an freier Schwefelsäure in der Lösung zu erhalten; oder von mit 1 Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure waren 28 ccm erforderlich, um 100 g Salz zu zersetzen. Das so zersetzte Gemisch wurde mit wasserfreiem Gips, welcher vorher mit Äther extrahiert worden war, zur Bindung des Wassers verrührt, das Gemenge in der Luftleere über Schwefelsäure 1-2 Tage getrocknet und die sehr fein zerriebene Substanz in einem grösseren Heberextraktions-Apparate mit Äther extrahiert. Nach mehrstündigem Extrahieren schieden sich im Ätherkolben schwach gelbliche Krystallkrusten aus, welche in Wasser gelöst, mit Gips neuerlich eingetrocknet und nochmals mit Äther extrahiert. vollkommen weisse Krystallkrusten ergaben. Die Krystalle waren wasserfrei. Auf diese Weise wurden ca. 100 g der reinen Substanz dargestellt, welche zur Feststellung der Natur der Säure dienten.

Elementar-Zusammensetzung. Von der Substanz, welche 4 Tage über Schwefelsäure in der Luftleere gestanden, wurden ca. 0.3 g mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt:

		C %	$\mathbf{H}^{0}/_{0}$	O %
		37.74	4.51	57.7 <b>4</b>
		37.67	4.47	57.89
	Mittel	37.70	4.47	57.81
Wasserfreie C	itronensäur	$\mathbf{e} \ \mathbf{C}_{6} \mathbf{H}_{8} \mathbf{O}_{7}$	theoretisch	:
		37.50	4.16	58 34

Schmelzpunkt. In der Kapillarröhre im Schwefelsäurebade erhitzt, sinterte die Substanz bei 146° und kam zum Schmelzen bei 149° C.; käufliche reine Citronensäure, getrocknet in der gleichen Weise untersucht, schmolz bei 150° C.

Basicität. Die Citronensäure ergiebt beim Titrieren mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator Farbenumschlag, wenn auf ein Molekül der Säure 3 Molekül Natrium und soviel freies Alkali vorhanden sind, als zur Veränderung des Indikatorfarbstoffs erforderlich ist.<sup>1</sup>)

0.6078 g der wasserfreien organischen Säure verbrauchten 38.6 ccm Viertel-Normal-Natronlauge; auf 1 Molekül Natrium treffen somit 63.09 g der Säure, oder um das gesättigte Salz zu bilden, auf 3 Molekül Natrium 189.27 g; theoretisch 192 g: Molekulargewicht der Citronensäure.

Die Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der theoretisch berechneten Zahl ist eine so gute, als durch den Titrierungsversuch überhaupt zu erzielen.

Zusammensetzung der Kalksalze. Gut charakterisiert sind das Tricalcium- und das Dicalcium-Citrat.

Tricalcium-Citrat (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> Ca<sub>8</sub>, 4 H<sub>2</sub>O; eine Portion der Säure mit soviel Natronlauge versetzt, dass nach dem Titrationsversuch bei Gegenwart von Phenolphtaleïn Rotfärbung der Lösung hervorgerufen worden wäre, die Lösung kochend mit Chlorcalcium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet. In gleicher Weise wurde das entsprechende Kalksalz aus käuflicher Citronensäure dargestellt und untersucht.

Dicalcium-Citrat; Ca  $C_6H_6O_7H_2O$ . Das Salz krystallisiert leicht in glänzenden Schuppen. Untersucht wurde das Salz, welches sich bei der Darstellung A gelegentlich beim Eindampfen des Serums, wohl wegen zufällig etwas grösserer Acidität des letzteren, ausschied. Dieses Präparat enthielt nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  Calciumoxyd  $24.51^{\circ}/_{\circ}$ ; theoretisch

Thomsen, Referat Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 59.
 Entsprechend 3 Mol.; das 4. Mol. entweicht erst bei 200°. (Held, Gmelin, Handbuch 5, 838.)

verlangt: 24.35%. — Löslichkeitsverhältnisse: Die Säure ist, wie die Citronensäure, sehr leicht löslich in Wasser, Äthyl- und Methyl-Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol.

Qualitative Reaktionen. Die Säure zeigt die charakteristische Sabanin-Laskowski'sche Reaktion<sup>1</sup>), welche nach diesen Autoren nur der Citronensäure und Akonitsäure eigentümlich ist, genau in derselben Weise, wie käufliche Citronensäure, nämlich Blaufärbung der vorher mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre erhitzten Lösung beim Stehen an der Luft.

Die Identität der von mir in der Kuhmilch gefundenen organischen Säure mit Citronensäure ergiebt sich sonach, kurz wiederholt, aus der Übereinstimmung in Bezug auf:

- 1. Elementarzusammensetzung. 2. Fähigkeit, ein Phenolphtalein nicht rötendes, gesättigstes Natronsalz (Trinatriumcitrat) zu bilden. 3. Krystallwassergehalt der gesättigten Kalkverbindung und Verhalten des Krystallwassers beim Trocknen des Salzes über Schwefelsäure in der Luftleere und bei 100° C. 4. Kalkgehalt der gesättigten Kalkverbindung (Tricalciumcitrat). 5. Kalkgehalt des ungesättigten Kalksalzes (Dicalciumcitrat).
- 6. Schmelzpunkt. 7. Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und 8. Verhalten zu der Sabanin-Laskowski'schen Reaktion, welche nur der Citronensäure und der Akonitsäure eigentümlich ist.

Das Vorkommen der Citronensäure in der Kuhmilch ist im Hinblick darauf, dass diese Säure bisher nur im Pflanzen-, nie aber noch im tierischen Körper oder in Sekreten desselben gefunden wurde, und dass, wie mehrfach festgestellt, die in der Nahrung enthaltene Citronensäure im Blute rasch verbrannt wird, eine so eigentümliche Thatsache, dass obige ausführliche Identitätsbeweisführung nicht genügt, um die Citronensäure als normalen Bestandteil der Kuhmilch zu charakterisieren. Es ist vielmehr noch die Frage zu erörtern, ob die Citronensäure überhaupt ursprünglich in der Milch enthalten ist, oder ob sie nicht etwa erst durch die angewandten Operationen aus anderen Milchbestandteilen gebildet wurde. Eine solche Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen, wenn man berücksichtigt:

1. dass die Gerinnung des Kasein durch Lab nicht in einem einfachen Unlöslichwerden, sondern in einer tiefer gehenden

<sup>1)</sup> Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 73.

chemischen Umwandlung dieses Eiweisskörpers besteht, bei welcher auch einfacher zusammengesetzte Spaltungsprodukte auftreten können; 2. dass bei längerem Erhitzen des Serums Zersetzungsprodukte des sich hierbei ja leicht bräunenden Milchzuckers auftreten können, wozu die Anwesenheit des hinzugekommenen essigsauren Kalks auch einiges beitragen kann.

Zur Beseitigung des ersten Einwandes - Wirkung des

Labfermentes — wurden folgende Versuche ausgeführt:

- 1. 10 Liter frischer Milch wurden durch Zusatz von 400 ccm Normal-Salzsäure in der Siedehitze koaguliert, 100 g spanische Erde hinzugefügt, filtriert, das Filtrat durch Zusatz von titrierter Natronlauge auf die Acidität des normalen Milchserums gebracht, d. i. 3.2 ccm <sup>1</sup>/<sub>4</sub> .Normal-Natron auf 100 ccm M. von dem entstandenen Kalkphosphat abfiltriert und 6 Liter so erhaltenen klaren und eiweissfreien Serums auf <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Volum eingedampft. Es schied sich ebenso wie beim Labserum das Kalksalz ab, dessen Menge lufttrocken 10 g betrug pro Liter 1.66 g und nach Zersetzung mit Schwefelsäure, Auftrocknen mit Gips in bekannter Weise, als Ätherextrakt: Citronensäure lieferte.
- 2. Frische Kuhmilch wurde durch 6 grosse Thonzellen filtriert; 1 Liter des erhaltenen Serums wurde aufgekocht, ausgeschiedenes Eiweiss und Kalkphosphat abfiltriert und das Filtrat auf <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Volum abgedampft; 1.8 g ausgeschiedenen Kalksalzes lieferten nach der Zersetzung mit Schwefelsäure etc. als Ätherextrakt: Citronensäure. Aus einem nicht mit Labferment hergestellten Milchserum scheidet sich beim Eindampfen bei Siedetemperatur Calciumcitrat in annähernd gleicher Menge aus, wie bei Labserum. Die Citronensäure des Labserums ist also nicht ein Produkt der Labwirkung.
- 3. Es wurden a) 3 Liter Labserum, b) 3 Liter Serum erhalten durch Ausfällen mit Salzsäure und einmaligem Aufkochen, Neutralisieren etc., wie kurz vorher angegeben, c) ½ Liter Thonzellenfiltrat in der Luftleere unter lebhaftem Sieden bei 40° rasch eingedampft, und in allen Fällen die normale Menge Calciumcitrat erhalten: Beweis dafür, dass die gefundene Citronensäure nicht ein Produkt der Einwirkung längeren Erhitzens auf den Milchzucker oder einen andern Körper der Milch ist resp. dass man die Citronensäure als einen Bestandteil der Milch selbst zu betrachten hat.

Für den Nachweis, dass die Citronensäure ein normaler Bestandteil der Kuhmilch ist, habe ich schliesslich 30 Proben Milch

aus verschiedenen Stallungen aus der Nähe von München, herrührend von verschiedenartig gefütterten Kühen — Heu allein, Heu mit Kleien, Branntweinschlempe, Biertreber, Rüben etc. — sowie die Mischmilch von Molkereien, welche mehrere Tausend Liter vieler Lieferanten verarbeiten, auf einen Gehalt an Citronensäure untersucht.

Zu diesem Behufe wurde das mit Lab, Essigsäure und spanischer Erde dargestellte Serum — in einigen Fällen mit verdünnter Kalkmilch, später immer mit Natronlæuge — auf die Acidität des normalen Milchserums (Thonzellenfiltrat) gebracht, von ausgeschiedenem Kalkphosphat abfiltriert und 1 Lit. solchen Serums auf ¹/10 Vol. auf dem Wasserbade eingedampft. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde mit heissem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, auf gewogenem Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Der Niederschlag war frei von Phosphorsäure oder enthielt nur minimale Mengen Kalkphosphat. Die Menge des Kalksalzes betrug 1.5—2.1 g, entsprechend 1.0—1.4 g Citronensäure (berechnet aus Tricalciumcitrat mit 32.55 °/0 Calciumoxyd).

Einen weiteren Beitrag zu dieser Feststellung lieferte die von mir gemachte Beobachtung, dass sich in der kondensierten sterilisierten Milch regelmässig eine Ausscheidung findet, welche fast nur aus citronensaurem Kalk besteht. In der seit 5 Jahren meiner Leitung unterstellten Milchprodukten-Fabrik 1) wird die frisch gemolkene Milch, nachdem dieselbe durch Centrifugieren gereinigt wurde, im Vacuum auf 1/8 eingedampft und die so eingedickte Milch in verlöteten Blechbüchsen durch Erhitzen sterilisiert. In dieser Milchkonserve finden sich nach mehrtägigem Lagern Konkretionen oder voluminöse Niederschläge, welche sich beim Verdünnen zu Boden setzen. Solche Ausscheidungen, a) Konkretion aus einer Büchse, b) Absatz der verdünnten Konserve aus mehreren Büchsen verschiedener Darstellung mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen, enthielten lufttrocken:

l;	A	В	
Asche	50.3		
Organische Substanz	49.7		
Wasser	7.81		
Stickstoff	0.70	1.12	
Stickstoff ber. auf Kaseïn	4.47	7.0	
Phosphorsäure	Spuren	0.66	
Calciumtriphosphat	••	1.44	

<sup>1)</sup> Schüttendobel bei Harbatshofen, bayr. Algäu.

Im Ätherextrakt der mit Schwefelsäure zersetzten und Gips eingetrockneten Substanz fand sich wasserfrei krystallisierte Citronensäure, in gleicher Weise, wie bei der Extraktion des aus dem Milchserum ausgeschiedenen Kalksalzes. Die Konkretionen enthalten also geringe Mengen Kasein event. Calciumphosphat eingeschlossen und bestehen der Hauptmasse nach aus citronensaurem Kalk. Ist die genannte Ausscheidung nicht in Form von Konkretionen in der Konserve selbst zu finden, was der seltenere Fall ist, so findet man dieselbe ausnahmslos als voluminösen Absatz in der mit Wasser auf den ursprünglichen Wassergehalt verdünnten und einige Zeit gestandenen Flüssigkeit. Mehrere Tausend Büchsen dieser Milchkonserve, welche ich im Laufe der Jahre im Fabriksbetriebe zu prüfen hatte, zeigten ausnahmslos diese Ausscheidung und in ziemlich gleicher Menge, etwa 2.0-2.5 g pro Liter ursprünglicher Milch.

Aber auch in kondensierter Milch, welche nicht durch Sterilisieren, sondern durch Zusatz grosser Mengen Rohrzucker konserviert wird, findet sich diese Ausscheidung von citronensaurem Kalk, wenngleich viel feiner verteilt und, wie es scheint, auch in geringerer Menge.

Das Resultat der mitgeteilten Untersuchungen zahlreicher Milchproben, welche unter verschiedenen Produktionsbedingungen gewonnen wurden, sowie die umfangreichen Beobachtungen über die Ausscheidung des citronensauren Kalks in Milchkonserven, lassen es als sicher gestellt betrachten, dass die in der Milch gefundene Citronensäure nicht ein zufälliger, nur ab und zu vorkommender, sondern ein regelmässig vorhandener und normaler Bestandteil der Kuhmilch ist.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der landwirtschaftlichen Central-Versuchs-Station in München und unter der Leitung des Herrn Professor Soxhlet ausgeführt.

. . , -

## Über den Ursprung der Citronensäure als Bestandteil der Milch.

Von

### Dr. ANTON SCHEIBE.

Die von Th. Henkel im hiesigen Laboratorium gefundene auffallende Thatsache, dass die Citronensäure ein normaler Bestandteil der Kuhmilch ist, legt die folgenden Fragen nahe, welche der Entdecker unbeantwortet liess:

- 1. Ist die Citronensäure auch in anderer als Kuhmilch enthalten?
  - 2. Woher stammt die Citronensäure der Milch?

In der vorläufigen Mitteilung, welche Prof. Soxhlet in der Münchener physiologischen Gesellschaft über die Untersuchungen Henkels machte,¹) führte derselbe an, dass es Henkel nicht gelungen sei, Citronensäure in der Frauenmilch nachzuweisen, und dass, nach dem damaligen Standpunkte der Frage, nach welchem die Citronensäure nur als Bestandteil der Kuhresp. Pflanzenfressermilch zu betrachten war, man sich über den Ursprung des genannten Milchbestandteiles zwei Vorstellungen machen könne:

A. Die Citronensäure ist in dem vegetabilischen Futter, Heu, Rüben etc. enthalten, und gelangt aus diesem in die Milch;

B. Dieselbe ist ein Zerfallsprodukt der Cellulose und kann bei der Gärung der letzteren im Magen und Darm der Pflanzenfresser neben anderen organischen Säuren und gasförmigen Zersetzungsprodukten möglicherweise entstehen.

Nach beiden Anschauungen würde demnach die Citronensäure der Milch, sei es direkt oder indirekt, auf den Citronensäuregehalt der Nahrung zurückzuführen sein. Hiergegen sprechen aber die von verschiedenen Seiten gemachten Beobachtungen, nach welchen die mit der Nahrung aufgenommene Citronensäure im Körper rasch verbrennt und als kohlensaures Natron oder Kali ausgeschieden wird.

<sup>1)</sup> Münchener mediz. Wochenschrift 1888, No. 19.

Schon Wöhler 1) wies nach, dass die pflanzensauren (essig-wein-citronensaure) Alkalien im Blut in kohlensaure umgewandelt werden; die freien Säuren sollen hingegen unverändert im Harn erscheinen. Buchheim<sup>2</sup>) konnte keinen Unterschied in dem Verhalten der freien Säuren und ihrer Alkalisalze beobachten, und fand, dass die meisten pflanzensauren Salze, darunter auch das citronensaure Natron, schon im Darme in kohlensaure umgewandelt werden. Nach Bunge 8) scheint diese Umsetzung keine vollkommene zu sein, da er nach Einnahme von citronensaurem Alkali stets im Harne Citronensaure nachweisen konnte, während Dragendorff angiebt, dass selbst nach Zufuhr sehr grosser Dosen Citronensäure im Harn nur mehr Spuren davon aufzufinden waren. Auch Stadelmann b) folgert aus seinen kürzlich von ihm und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen, dass bei Citronensäurezufuhr nicht die geringste Menge der Säure in den Harn übergeht und dass die Citronensäure im Blute vollständig verbrannt wird.

Als ein ganz zutreffender Einwand gegen die Möglichkeit des Überganges von Citronensäure aus der Nahrung in die Milch sind aber die genannten Feststellungen deshalb nicht zu betrachten, weil mit der Milchsekretion nicht Endprodukte des Stoffzerfalls, sondern Körpersubstanz selbst zur Ausscheidung gebracht wird. Auch die Kohlehydrate verbrennen im Körper vollständig, das milchproduzierende Tier scheidet aber ein Kohlehydrat in grosser Menge aus: den Milchzucker. Die Möglichkeit des direkten Überganges der Citronensäure aus der Nahrung in die Milch ist also auf Grund oben gemachter Angaben nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Die im folgenden zu beschreibenden Versuche sollen über diese Frage Aufklärung verschaffen.

Henkel, welchem es nur darauf ankam, den Nachweis zu führen, dass die Citronensäure ein normaler Milchbestandteil sei, begnügte sich mit einer präparativen Abscheidung und annähernden Feststellung der in der Kuhmilch enthaltenen Mengen.

<sup>1)</sup> TIEDEMANN'S Zeitschr. f. Phys. I, 1824.

<sup>2)</sup> Buchheim, Arch. f. physiol. Heilkunde. N. F. 1.

<sup>3)</sup> Bunge, Zeitschr. f. Biologie IX, 1873.

<sup>4)</sup> Dragendorff, Ermittelung der Gifte, 1888, 541.
5) Stadelmann, Über den Einfluss der Alkalien auf den menschlichen Stoffwechsel. Stuttgart bei Enke. 1890.

Für das weitere Studium dieses Milchbestandteiles und speziell das Studium der Beziehungen zwischen Nahrung und Gehalt der Milch an Citronensäure ist aber zunächst notwendig, eine Methode zu besitzen, welche eine genaue quantitative Bestimmung dieses Milchbestandteiles gestattet.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Abscheidung der Citronensäure aus wässriger Lösung in Form von Baryt-, Kalk-, Blei- oder anderen Metallsalzen keine vollständige ist da diese Niederschläge in Wasser, auch wenn sie durch anhaltendes Kochen krystallinisch geworden sind, keineswegs unlöslich sind, resp. dass auch andere Bestandteile des Milchserums ähnliche schwer lösliche Verbindungen liefern, bewährte sich schliesslich als ein vollkommen geeignetes Fällungsmittel, Ammoniak angewendet auf eine alkoholische Lösung der Citronensäure, welchen Weg auch Barroed 1) einschlug, um Apfelsäure, deren Ammonsalz in Alkohol leichter löslich ist, von Citronensäure, für den qualitativen Nachweis beider Säuren, zu trennen.

Setzt man zu einer siedend heissen Lösung von Citronensäure in absolutem Alkohol alkoholisches Ammoniak (100 ccm konzentriertes Ammoniak mit absolutem Alkohol auf 1 Liter aufgefüllt), so erhält man eine milchige Fällung von citronensaurem Ammon, welche sich nach längerem Stehen zu einem krystallinischen Absatz ausbildet. In dem klaren Filtrate sind kaum mehr Spuren von Citronensäure enthalten. Die Fällung ist eine quantitative. Aber auch die Phosphor- und Schwefelsäure wird unter diesen Umständen ausgefällt, sodass das Fällungsprodukt bei Anwesenheit dieser Säuren, z. B. bei der Untersuchung des Milchserums, ein Gemenge von citronen-, schwefel- und phosphorsaurem Ammon darstellt. Die Citronensäure lässt sich aber in einem solchen Gemenge zweckmässig durch eine der bekannten Oxydationsmethoden bestimmen. Die Titration mit Kaliumpermanganat, sowie die Oxydation mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure. Auffangen und Wägen der gebildeten Kohlensäure nach den Angaben von Messinger<sup>2</sup>) gaben keine zuverlässigen Resultate, wohl aber die letztere Oxydationsmethode bei Anwendung verdünnterer Lösungen und Titrieren der unverbrauchten Chromatmenge,

<sup>1)</sup> BARFOED, Lehrbuch der organ. qualit. Analyse 1881, pag. 46.

<sup>2)</sup> MESSINGER, Ber. d. d. chem. Ges. 1888, 2910.

etwa in der Weise, wie Hehner<sup>1</sup>) bei der Bestimmung von Glycerin verfährt.

Zu den nun mitzuteilenden Versuchen wurde käufliche, reinste Citronensäure verwendet, deren Wassergehalt — bestimmt durch Trocknen im Vacuum-Trockenschrank bei 100° C. — 8.49°/0 betrug.

Die Oxydation der Citronensäure durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure geht sehr glatt vor sich, wenn man zu 20 ccm der Citronensäurelösung, bis 1.250 g in 100 ccm enthaltend, einen Überschuss von titrierter Bichromatlösung (20—30 ccm) zufügt und nun 20—25 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln einfliessen lässt. Die Kohlensäureentwicklung beginnt sofort und ist nach etwa ½ stündigem Erhitzen, wobei jedoch die Flüssigkeit nicht zum Kochen kommen darf, beendet. Die Reaktion verläuft in der Weise, dass die Citronensäure geradeauf zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, nach der Gleichung:

 $C_0 H_8 O_7 + 6 Cr O_8 = 6 CO_7 + 3 Cr_2 O_8 + 4 H_2 O_8$ 

Bei der angegebenen Konzentration wird die Chromsäure noch nicht durch Schwefelsäure unter Sauerstoffausscheidung zersetzt. Das Vorhandensein des notwendigen Chromatüberschusses ergiebt sich dadurch zu erkennen, dass die Farbe der Lösung nach Beendigung der Oxydation keine rein grüne ist, sondern einen deutlich braunen Ton hat. Man verdünnt nun mit ca. 50 ccm Wasser, setzt eine titrierte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammon im Überschuss zu, bis der grünlich braune Ton in reines Grün umschlägt, und titriert mit Bichromatlösung zurück.<sup>2</sup>) Die Endreaktion mit Ferricyankalium tritt immer sehr scharf ein und wird durch die Farbe des Chromoxydes nicht gestört. Nach obiger Gleichung berechnet sich, dass 885 g Kaliumdichromat 192 g Citronensäure oxydieren, oder 4.61 g Bichromat 1 g Citronensäure.

Verwendet wurden: Chromatlösung: 46.1 g Kaliumdichromat im Liter; Eisenlösung: ca. 150 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon gelöst in 700 ccm Wasser, versetzt mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure, aufgefällt zu 1 Liter. 20 ccm der Eisenlösung, mit ca. 80 ccm Wasser verdünnt, verbrauchten 7.7—8.0 ccm der Chromatlösung.

<sup>1)</sup> Hehner, Zeitschr. f. anal. Chemie 27, 518.

<sup>2)</sup> Vgl. Mohr, Lehrb. d. Titrationsmethode. 6 Aufl., 265 u. f.

20 ccm Citronensäurelösung, enthaltend 0.137 g Citronensäure, wurden mit 25 ccm obiger Bichromatlösung und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure oxydiert, hierauf mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit 40 ccm Eisenlösung versetzt und mit Chromsäure titriert. Nach Abzug der den 40 ccm Eisenlösung entsprechenden 15.2 ccm Bichromatlösung trafen auf Chromsäurelösung zur Oxydation von 134 mg Citronensäure

also durchschnittlich 13.4 ccm.

Es berechnete sich daraus der Titer der Bichromatlösung für 1 ccm 0.0102 g Citronensäure.

Theoretisch mussten bei ganz reinem Bichromat auf 137 mg Citronensäure 13.7 ccm Chromsäurelösung verbraucht werden. Unter Zugrundelegung obigen Wirkungswertes wurde nun der Citronensäuregehalt verschiedener wässriger Lösungen unter Anwendung von je 20 ccm Lösung ermittelt.

Tabelle I.

No.	mg Citronens. ange- wendet	ccm Chromat- lösung	mg Citronens. gefunden	Bemerkungen
1 2 3 4 5 6 7 8 9	228.8 183.0 68.5 34.3 137.0 137.0 137.0 137.0 137.0	22.4 17.9 6.8 3.3 18.4 13.35 18.7 13.7	228.5 182.6 69.0 33.7 137.0 136.0 140.0 138.0 140.0	Zusatz von schwefelsaurem und phosphorsaurem Ammon. Zusatz von 50 mg Chlorammon. Zusatz von 100 mg Chlorammon.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass sowohl bei Anwendung von grösseren als auch geringeren Mengen Citronensäure richtige Werte erhalten werden; dass die Anwesenheit von schwefel- und phosphorsauren Salzen ohne Einfluss auf das Resultat ist; dass man aber bei Gegenwart von Chloriden infolge der eintretenden Chlorentwicklung etwas zu hohe Zahlen erhält. Die Differenzen bei den angewandten verhältnismässigsehr grossen Mengen Chlorammon (50 und 100 mg, Versuch. 7—10) sind jedoeh gering und für die Bestimmung der Citronensäure in Milch bedeutungslos, da man es in diesem Falle immer mit sehr geringen Chloridmengen zu thun hat, und überdies auch vollständig chlorfreie Lösungen leicht zu erzielen sind.

Die vollständige Fällbarkeit der Citronensäure als in Alkohol fast unlösliches Ammoniumcitrat und die näheren Bedingungen, welche bei der Abscheidung eingehalten werden müssen, zeigt folgende Versuchsreihe. In diesen Versuchen wurde die Fällung der alkoholischen Lösung mit je 10 ccm des ammoniakalischen Alkohols (100 ccm konzentriertes Ammon mit absolutem Alkohol aufgefällt zu 1 Liter) bewirkt, der krystallinisch gewordene Niederschlag von der vollständig klar gewordenen Flüssigkeit abfiltriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Ammoniak unter lebhaftem Kochen auf ca. 20 ccm konzentriert. In der erkalteten, nun alkoholfreien Lösung wurde die Citronensäure in der angegebenen Weise mittelst Kaliumbichromat bestimmt.

Tabelle II.

Titer der Bichromatlösung: 1 ccm = 10.2 mg Citronensäure.

No.	mg Citrons. ange- wendet	ccm Chroms lösung	mg. Citrons. gefunden	Bemerkungen				
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 2 13 14 15 16 17 18	187 187 187 187 187 187 187 187 187 187	13.5 13.4 13.4 13.2 13.5 13.3 13.3 13.8 12.9 12.8 15.8 14.8 17.7	138 137 137 135 — 138 136 136 136 132 131 161 151 181 183 182	gelöst in 25 ccm absolutem Alkohol  ,, ,, 50 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,				

Aus diesen Versuchen geht zunächst die Schwerlöslichkeit des Tri-Ammoncitrates in absolutem Alkohol hervor, da die angewandte Menge Citronensäure aus 25 und ebenso 50 ccm absolutem Alkohol vollständig wieder erhalten wurde. (Versuch 1, 2, 3); auch aus 75 ccm Alkohol wurde fast die ganze Menge Citronensäure wieder erhalten (Versuch 4); bei der Ausfällung aus 100 ccm Alkohol blieb die Flüssigkeit auch nach 24stündigem Stehen trübe und nicht filtrierbar. Es ergiebt sich ferner, dass man in der Verdünnung des Alkohols mit Wasser bis zu der Grenze von etwa 95% igen Alkohol gehen kann. In den Versuchen mit Anwendung von 98, 96 und 94% igem Alkohol wurde die ganze Menge der angewandten Citronensäure wieder erhalten. Bei Anwendung von 92% igem Alkohol traten schon nennenswerte Verluste ein.

Die Klärung der milchigen Flüssigkeit nach dem Ausfällen mit Ammon bietet manchmal Schwierigkeiten; es ist dies namentlich der Fall bei der zweiten Ausfällung der Milch-Citronensäure. Um die krystallinische Abscheidung des Ammoncitrates zu beschleunigen, ist es zweckmässig, die Flüssigkeit 1/4 Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade zu erhitzen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass durch längeres Erhitzen auch bei bester Rückflusskühlung Ammoniak entweicht, dass damit eine Dissociation des Triammoniumcitrates eintritt und sich in Alkohol lösliche saure Ammonsalze bilden, wodurch Verluste entstehen, wie die Versuche 13 und 14 zeigen. (Verlust 22 und 32 mg Citronensäure). Ein Zusatz von 2-3 g kohlensauren Ammons verhindert diesen Übelstand und gestattet die Erhaltung dauernder Alkalescenz, ohne dass, wie bei Anwendung von Ammoniakflüssigkeit, der Wassergehalt des Alkohols vermehrt wird. Nach mehrstündigem Stehen, unter häufigem Umschütteln, klärt sich die Flüssigkeit und der gebildete krystallinische Absatz lässt die ganze angewendete Menge Citronensäure wieder finden (Versuch 15, 16, 17, 18).

Die Bestimmung der Citronensäure in Milch erfolgt nun in der Weise, dass zunächst eine Trennung der Citronensäure von der Hauptmasse der anderweitigen Serumbestandteile mittelst Äther-Alkohol vorgenommen wird. In reinem Alkohol löst sich die Citronensäure leicht; auch in reinem Äther ist dieselbe ziemlich löslich, und zwar lösen nach einem von mir angestellten Versuche 100 ccm reinen Äthers 1.5 g käufliche wasserhaltige Citronensäure, und eine  $5^{\circ}/_{0}$ ige alkoholische Lösung von Citronensäure bleibt auch auf Zusatz des 5 fachen Volumens Äther klar.

Zur Gewinnung eines eiweiss- und fettfreien Milchserums, in welchem die Citronensäure sicher gelöst ist, versetzt man 400 ccm Milch mit 4 ccm 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Normal-Schwefelsäure, kocht auf, setzt ca. 10 g spanische Klär-Erde zu, die zuvor mit Wasser zu einem dicken Schleim angerieben wurde, kocht nochmals auf, spült nach dem Erkalten in einen 1/2 Liter-Kolben und füllt auf die Marke auf. Das Filtrat ist in den meisten Fällen vollkommen klar; zeigt die Flüssigkeit noch eine schwache Trübung, so filtriert man noch einmal mit spanischer Erde, die im trockenen Zustande zuvor mit der Flüssigkeit selbst angerieben wird. Zu 100 ccm Filtrat, entsprechend 80 ccm Milch, wird soviel Barytwasser hinzugefügt, als der zugesetzten Schwefelsäure (0.8 ccm 2<sup>1</sup>/<sub>8</sub> Normal-Schwefelsäure auf 80 ccm Milch) entspricht, wodurch die Milch wieder auf ihre ursprüngliche Acidität gebracht wird. Diese Vorsichtsmassregel — Eindampfen nach bewirkter Neutralisation — ist in der leichten Zersetzbarkeit der Citronensäure durch konzentrierte Mineralsäuren in der Hitze begründet. Man dampft nun in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz ein; gegen Ende des Abdampfens muss zur Erzielung eines ganz homogenen Sirups fleissig umgerührt werden. Bevor der Sirup noch vollständig erkaltet und der Milchzucker erstarrt ist, setzt man demselben 3.2 ccm der 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, Normal-Schwefelsäure unter Umrühren zu. Diese Menge genügt, um alle Citronensäure in Freiheit zu setzen, wie durch folgenden Versuch gefunden wurde. 100 ccm Milch mit 1/, Normal-Schwefelsäure titriert, unter Anwendung von Methylorange als Indikator, verbrauchten bis zum Umschlag der gelben Farbe in Rot, also bis zum Auftreten freier Mineralsäure 18 ccm <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Normal-Schwefelsäure, sodass also ein Zusatz von 20 ccm <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Normal-Schwefelsäure zu 100 ccm Milch, oder von 3.2 ccm 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Normal-Schwefelsäure zu 80 ccm Milch unter allen Umständen genügt, um alle Citronensäure als freie Säure zu Zu dem so erhaltenen angesäuerten Sirup setzt man nach und nach unter Umrühren 20 ccm absoluten Alkohol und nach kurzem Absitzenlassen 60 ccm Äther zu. Die Filtration und das Auswaschen des Rückstandes mit Äther-Alkohol (20 ccm absoluten Alkohol, 60 ccm Äther) erfolgt am zweckmässigsten in der Weise, dass man einen kleinen, mit Baumwolle gefüllten

Trichter mit der Basis nach unten in die Porzellanschale einstellt und die Flüssigkeit mit der Wasserluftpumpe in bekannter Weise absaugt. Der Milchzucker fällt nach dem angegebenen Verfahren immer krystallinisch aus, und erhält man einen leicht auswaschbaren Krystallbrei. Das klare Filtrat wird in einen Destillierkolben gespült, mit soviel alkoholischem Ammoniak versetzt, dass eine bleibende Trübung auftritt, also neutralisiert, und der Äther bis auf einen Flüssigkeitsrückstand von etwa 20 ccm abdestilliert, letzteres deshalb, weil ein grösserer Äthergehalt auf die krystallinische Abscheidung des citronensauren Ammons einen ungünstigen Einfluss ausübt. Zum Destillationsrückstande - ca. 20 ccm - werden 60 ccm absoluten Alkohols hinzugefügt, die Lösung im Wasserbade zum Kochen erhitzt, und nun die Citronensäure durch 10 ccm alkoholischen Ammoniaks vollständig ausgefällt. Nach mehrstündigem Stehen erhält man eine völlig klare Lösung und einen krystallinischen Absatz, von welchem sich die überstehende klare Flüssigkeit in der Regel direkt abgiessen lässt. Der Niederschlag ist frei von Milchzucker, enthält aber neben citronensaurem noch schwefelund phosphorsaures Ammon, nebst sehr geringen Mengen von Chlorammon; ausserdem noch eine geringe Menge einer organischen Substanz, deren Natur ich nicht feststellen konnte. Die Anwesenheit letzterer Verunreinigung in der gefällten Substanz ergiebt sich daraus, dass bei doppelter Fällung stets eine etwas niedrigere Zahl für den Verbrauch an ccm Chromsäurelösung gefunden wird, als bei einmaliger Fällung, eine Differenz, die bei der Schwerlöslichkeit des Ammoncitrates nicht auf Verluste an Citronensäure zurückgeführt werden kann. Eine dritte Fällung giebt hingegen das gleiche Resultat, wie die zweite Fällung, woraus hervorgeht, dass durch einmalige Wiederholung der Fällung ein Niederschlag erhalten wird, der keine andere organische Substanz als Citronensäure enthält, und dass eine dritte Fällung zur Erzielung dieses Effektes überflüssig ist.

Zur Ausführung der zweiten Fällung verfährt man in der folgenden Weise: Man giesst die über dem ersten Niederschlage stehende alkoholische, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit ab, filtriert eventuell suspendierte Teilchen ab, wobei man möglichst vermeidet, vom Absatze etwas auf das Filter zu bringen. Zu dem im Kolben befindlichen Niederschlage setzt man 1 ccm 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Normal-Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, um die Citronensäure

wieder alkohollöslich zu machen, fügt 60 ccm absoluten Alkohol zu und fällt mit 10 ccm alkoholischen Ammoniaks. Die Flüssigkeit klärt sich bei dieser zweiten Fällung sehr schwer; sie war oft nach 24 Stunden noch trübe, weshalb man zweckmässig die Flüssigkeit unmittelbar nach der Fällung, unter Zusatz von kohlensaurem Ammon, wie früher angegeben, am Rückflusskühler erhitzt.

Zur Filtration der nach mehrstündigem Stehen klar gewordenen Flüssigkeit bedient man sich eventuell desselben Filters, auf welchem man suspendierte Teilchen der ersten Fällung abfiltriert hat, nachdem dasselbe mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Die Lösung des Niederschlages mit Wasser, das Konzentrieren der Lösung auf ca. 20 ccm, die Zersetzung des Ammoniumcitrats mit Bichromat erfolgt schliesslich genau nach den früher gemachten Angaben.

Tabelle III.

Titer der Bichromatlösung: 1 ccm = 10.2 mg Citronensäure.

No.	ccm Chroms lösung	mg Citronens. in 100 ccm Milch		No.	ccm Chroms lösung	mg Citronens. in 100 ccm Milch		
1	13.6 13.7 13.3	173 174 170	1. Fällung	3	14.6 13.3 13.6	186 170 173	1. 2.	Fällung
2	12.3 12.5 14.7	157 158 187	<b>2</b> . "	4	13.3 13.4 14.7	170 171 187	}3. } <sub>1.</sub>	<b>"</b>
	14.5 14.4 18.2 18.8	185 184 168 170	)1. "	5	16.6 14.4 14.5 16.9	212 184 185 215	\begin{cases} 2. \\ 1. \end{cases}	"
	13.5 13.4	172 171	2. "		15.4 15.4	196 196	2. 3.	" " "

Über einige Resultate, welche mit dieser Methode bei Kuhmilch gefunden wurden, giebt Tahelle III Aufschluss.

Hiernach berechnet sich der Citronensäuregehalt der Kuhmilch höher, als Henkel durch präparative Abscheidung (1—1.4 g pro Liter) gefunden, nämlich zu etwa 1.7—2 g pro Liter, welche Menge sich dem von Söldner<sup>1</sup>) aus dem Verhältnis von Basen

<sup>1)</sup> SÖLDNER: Die Salze der Milch. Landw. Vers.-Stat. XXXV, S. 374.

zu Säuren im Milchserum berechneten Quantum von 2.5 g mehr nähert.

Die beschriebene Methode eignet sich auch für die Bestimmung der Citronensäure in gesäuerter Milch, da Milchsäure ein in Alkohol leicht lösliches Ammonsalz bildet, resp. unter den hier eingehaltenen Verhältnissen, wie ich mich überzeugt habe, keine Fällung giebt.

Von Wichtigkeit für den vorliegenden Gegenstand und von speziellem Nutzen für die Beantwortung der Frage, ob die Citronensäure der Milch direkt oder indirekt - Zerfallsprodukt der Cellulose bei der Vergärung im Verdauungsapparat — aus der Nahrung stammt, d. h. auf einen Übergang von resorbierter Citronensäure in die Milch zurückzuführen ist, ist das Vorkommen oder Fehlen der Citronensäure in der Frauenmilch. Einleitend wurde erwähnt, dass es Henkel nicht geglückt sei, in der Frauenmilch Citronensäure zu finden. Es schien mir aber doch fraglich, ob mit der von mir ausgebildeten Untersuchungsmethode nicht doch der Nachweis zu erbringen sei, dass die Frauenmilch Citronensäure enthält. Zu diesem Zwecke prüfte ich zunächst eine Probe Frauenmilch qualitativ auf Citronensäure mittelst der Reaktion von Sabanin-Laskowski in Kombination mit meinem Verfahren der Abscheidung der Citronensäure als in Alkohol unlösliches Ammoniumcitrat. Nachweis der Citronensäure in Milch mit Zuhülfenahme der genannten Reaktion begegnet mancherlei Schwierigkeiten. Grössere Mengen von phosphor- und schwefelsauren Salzen verzögern die Reaktion etwas, jedoch tritt auch bei Gegenwart dieser Salze immer die intensive charakteristische Farbenreaktion ein. Dagegen scheinen verschiedene organische Substanzen auch in sehr geringen Mengen die Reaktion zu verhindern; dieselbe tritt z. B. nicht ein bei Gegenwart von Milchzucker; schon 1 mg Milchzucker verhindert die Reaktion, welche mit der aus 100 ccm Milch abgeschiedenen Citronensäure ausgeführt wird, fast völlig. In der Frauenmilch gestalten sich die Verhältnisse für den Nachweis der Citronensäure wegen des grösseren Milchzuckergehaltes noch weit ungünstiger.

Bei der Prüfung der Verhältnisse, unter welchen die Reaktion am sichersten eintritt, habe ich übrigens gefunden, dass die von Sabanin-Laskowski1) für diese Reaktion angegebene

<sup>1)</sup> Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, XVII, 74.

Erhitzungstemperatur von 110—120° nicht die günstigste ist. Die Genannten behandeln die Citronensäure im zugeschmolzenen Rohr mit Ammon bei 110—120° im Lufttrockenschranke, auf dessen ungleichartige Temperaturverhältnisse wohl die von mir gefundene Differenz zurückzuführen ist. In den nachstehenden Versuchen wurde die Citronensäure im zugeschmolzenen Rohre immer in einem Dampftopfe 6 Stunden unter Druck behandelt. Bei Anwendung eines Überdruckes von 1 Atmosphäre (ca. 120°) wurde in der Regel keine oder nur eine sehr schwache Reaktion erhalten, während dieselbe bei einem Drucke von 2 Atm., entsprechend etwa 134°, auch bei den Minimalmengen immer sehr deutlich eintrat.

Der qualitative Nachweis der in der Kuhmilch enthaltenen Citronensäure, ausgeführt mit dem Ammoniumcitrat der erstmaligen Fällung, gab immer nur eine sehr undeutliche Reaktion, was zweifelsohne durch geringe Mengen der früher erwähnten organischen Substanz verursacht wird, da Milchzucher in dem Niederschlage nicht enthalten ist. Es wurde deshalb, wie bei der quantitativen Bestimmung, doppelt gefällt, nur mit der folgenden kleinen Abänderung. Nach dem Abgiessen des überstehenden Alkohols wurden pro 100 ccm Milchfiltrat 1 ccm 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Normal-Schwefelsäure und 1 ccm Wasser und dann je 60-70 ccm absoluten Alkohols zugesetzt. Diese Menge Schwefelsäure genügt nicht, um alle Phosphorsäure in Freiheit zu setzen, wohl aber wird alle Citronensäure frei oder in saures, alkohollösliches Citrat umgewandelt, sodass bei Zusatz des Alkohols das in den geringen Mengen Schwefelsäure gelöste phosphorund schwefelsaure Ammon wieder ausfällt, während die Citronensäure und ein Teil der Phosphorsäure in Lösung bleiben. Setzt man nun zu dem klaren Filtrate alkoholisches Ammon und kocht mit kohlensaurem Ammon am Rückflusskühler im Wasserbade, so setzen sich aus der milchigen Flüssigkeit die Ammonsalze bald klar ab. Nach dem Filtrieren löst man mit Wasser, dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis auf etwa 1 ccm ein und spült den Rückstand mit ca 3 ccm. konzentrierten Ammoniaks in das zuzuschmelzende Glasrohr zur Prüfung nach Sabanin-Laskowski. Es gelang auf diese Weise der Nachweis von Citronensäure ebenso bei Anwendung von 80 als von 160 ccm Milch (100 resp. 200 ccm Filtrat). Die Reaktion trat manchmal erst nach 24 Stunden ein, zeigte aber immer ein

intensives Blau, und namentlich trat nach etwa 48 Stunden der charakteristische Übergang in intensives Grün sehr schön ein.

Auf ähnliche Weise gelang auch der Nachweis der Citronensäure in Frauenmilch. 400 ccm Frauenmilch wurden mit 4 ccm 21/2 Normal-Schwefelsäure und spanischer Erde, wie bei der Kuhmilch angegeben, behandelt; von der auf 500 ccm aufgefüllten Flüssigkeit wurden 400 ccm Filtrat eingedampft und nach Zusatz von 6 ccm 21/2 Normal-Schwefelsäure (man bedarf bei der Frauenmilch weniger Mineralsäure, um alle Citronensäure in Freiheit zu setzen) der Milchzucker mit 60 ccm Alkohol und 180 ccm Äther ausgefällt. Der bei der ersten Fällung mit alkoholischem Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde mit 2 ccm 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Normal-Schwefelsäure gelöst, nochmals gefällt, der erhaltene Niederschlag in Wasser gelöst. Lösung wurde bis auf ca. 1 ccm eingedampft und, wie früher bei der Prüfung der Kuhmilch angegeben, verfahren. charakteristische Reaktion trat auch hier sehr scharf ein.

In gleicher Weise wurde die quantitative Bestimmung der Citronensäure in Frauenmilch, und zwar in 200 ccm des Filtrates, ausgeführt, d. h. unter Anwendung der für den qualitativen Nachweis angegebenen Zusätze von Schwefelsäure und Äther-Alkohol. Die Citronensäurebestimmung mit Kaliumbichromat ergab in der ersten Ausfällung 0.57 g Citronensäure pro Liter Milch, in der zweiten Fällung 0.54 g Citronensäure, also etwa den dritten Teil der in der Kuhmilch enthaltenen Citronensäure.

Hiermit ist also erwiesen, dass auch die Frauenmilch Citronensäure enthält, und dass derselben nicht jene Ausnahmestellung zukommt, welche sie nach dem negativen Befunde HENKELS hinsichtlich dieses Milchbestandteiles einzunehmen schien.

In den nun im folgenden zu beschreibenden, mit Ziegen ausgeführten Fütterungsversuchen wurde in solchen Fällen, in welchen die Menge der Trockensubstanz von der durchschnittlichen Trockensubstanzmenge der Kuhmilch nur eine verhältnismässig geringe Abweichung zeigte, die Citronensäurebestimmung in der beschriebenen Weise ausgeführt. Da oft nur wenig Material zur Untersuchung vorlag, wurde in solchen Fällen die ganze vorhandene Milchmenge verwendet, ebenso das ganze Filtrat, und alle Zusätze von Schwefelsäure, Barytwasser,

Alkohol etc. entsprechend abgeändert. Überschritt die Trockensubstanzmenge den normalen Gehalt wesentlich, so wurde die Milch durch Wasserzusatz auf den normalen Trockensubstanzgehalt gebracht und dann wie oben verfahren.

Da die Trockensubstanzmenge sehr stark wechselte, so wurde der Vergleichbarkeit der Resultate wegen die gefundene Citronensäuremenge auch in Prozenten der Trockensubstanz angeführt.

1. Fütterung 7 Tage Wiesenheu; Milch vom 5., 6. und 7 Tage:

Trocken- g Citronen- substanzgehalt säure der Milch % im Liter		<sup>0</sup> / <sub>0</sub> Citronen- säure in der Trockens.	Produzierte Milchmenge	
13.8	1.44	1.04	880	
14.2	1.47	1.03	800	
13.6	1.01	0.74	850	

2. Fütterung mit Biertrebern; an die Heufütterung anschliessend, wurde versucht, Biertreber als alleiniges Futter zu verfüttern, als einem Material, welches nur eine minimale Menge in Wasser löslicher Substanzen enthält und auch seiner Abstammung nach als frei von Citronensäure und organischen Säuren überhaupt betrachtet werden muss. Es wurde versucht, trockene Treber, wie sie seit einiger Zeit als Handelsfuttermittel vorkommen, oder solche im aufgebrühten Zustande zu verfüttern. Die Ziege frass jedoch innerhalb 3 Tagen fast nichts von diesem Futter, die Milchproduktion verringerte sich sofort bedeutend und sank am dritten Tage auf 200 g, welche enthielten:

Das geringe Quantum der ermolkenen Milch und deren abnorm hoher Trockensubstanzgehalt deuten darauf hin, dass man es hier im wesentlichen mit einer Hungermilch zu thun hatte.

- 3. Fütterung mit Rüben und Wiesenheu nach vorhergehender Fütterung mit Wiesenheu allein; Milch am 3. Tage:
  13.96 0.77 0.55 650.
- 4. Fütterung mit Rüben, Haferstroh und Leinkuchen; die Milch enthielt am 5. und 6. Fütterungstage:

5. Fütterung mit Kleeheu 6 Tage, Milch am 5. und 6. Tage:

13.46
1.12
0.83
550
14.62
1.06
0.73
500.

6. Fütterung mit Schwarzbrot; die Ziege frass nur am ersten Tage eine reichliche Menge, lieferte dementsprechend eine grössere Milchmenge, als an den vorhergehenden Tagen bei Kleeheufütterung; dann wurde die Fresslust immer geringer. und am 4. Tage verweigerte die Ziege die Nahrungsaufnahme gänzlich. Die Milch vom 2., 3. und 4. Tage enthielt:

12.64	1.44	1.13	700
12.50	1.20	0.96	600
18.76	1.02	0.54	170.

7. Nach dreitägiger Erholung bei Heufütterung und Einschaltung eines Hungertages zur Erhöhung der Fresslust wurde abwechselnd Schwarzbrot, Weissbrot und Weizenmehl, letzteres verrührt in Wasser, verabreicht, und zwar in der Absicht, durch einen Wechsel in der Nahrung die Nahrungsaufnahme zu befördern, und mit diesem Futter eine sowohl Citronensäurefreie als möglichst Rohfaser- resp. Cellulose-arme Nahrung zu verfüttern (Brot und Weizenmehl enthalten höchstens 2%) Rohfaser). Es gelang nur 7 Tage lang diese Nahrung dem Tiere beizubringen, d. h. am 5. und 6. Tage nahm die Ziege nur ein Minimum an Nahrung zu sich, und am 8. verweigerte sie vollständig die Nahrungsaufnahme. Die an den letzten Versuchstagen untersuchte Milch enthielt:

19.92	1.61	0.81	275
20.76	2.98	1.43	800
18.62	1.95	1.04	140
26.00	2.71	1.04	45
23.64	2.20	0.98	160
16.22	0.82	0.51	185

Geringes Milchquantum und abnorm hoher Trockensubstanzgehalt charakterisieren die untersuchten Milchproben ebenfalls als Hungermilch.

8. Fütterung mit Wiesenheu und steigenden Gaben Citronensäure. Die Citronensäure wurde in Form einer mit Natronlauge teilweise neutralisierten Lösung einem Teil des Tränkewassers — 1 Liter — zugesetzt und weitere Mengen Tränkewasser erst gegeben, wenn die Citronensäurelösung aufgenommen war. Die schwach säuerlich schmeckende Lösung wurde von der Ziege sehr gerne getrunken, und auch grössere Mengen als 40 g pro Tag würden ohne Anstand aufgenommen worden sein.

Das Versuchstier war nach einer vierwöchentlichen Erholung bei Heu und Grasweide auf sein anfängliches Milchproduktionsvermögen wieder zurückgekehrt.

g	Citronens. pro Tag				
•	10	13.6	0.95	0.70	
	15	12.2	1.09	0.87	
	15	11.86	0 95	0.80	
	20	12.22	0.88	0.72	600
	25	12.52	1.19	0.95	bis
	30	12.76	0.95	0.74	700
	30	12.86	1.34	1.11	
	40	13.04	1.30	0.99	
	40	12.70	1.02	0.80	

9. Fütterung mit Erbsensuppe, bei künstlicher Ernährung mittelst der Schlundsonde. Nachdem es sich als unmöglich erwiesen hatte, eine Ziege mit Brot oder Weizenmehltrank längere Zeit zu ernähren, weil die Aufnahme der Nahrung nach wenigen Tagen ganz verweigert wird, so wurde versucht, eine dem Versuchszwecke, nicht dem Belieben des Tieres, entsprechende flüssige Nahrung der Ziege mittelst der Schlundsonde beizubringen. Einer zweiten Ziege von grösserer Milchergiebigkeit wurden pro Tag 500 g Erbsenmehl, aufgerührt in 2 Liter Wasser, in 2 Portionen direkt in den Pansen eingegossen. 5. Tage jedoch erkrankte das Tier und am 7. verendete dasselbe. Herr Prof. Feser von der tierärztlichen Hochschule hatte die Güte, die Sektion vorzunehmen, welche weder eine Verletzung noch eine Erkrankung irgend eines Organes ergab und eine nachweisbare Todesursache nicht konstatieren liess. zeigte sich folgendes auffallende Resultat: Im Pansen fanden sich 7.2 kg und im Labmagen 0.8 kg allem Anscheine nach ganz unveränderte Erbsensuppe, also fast die ganze Menge der zugeführten Nahrung (10 kg). Von Resten der vorhergegangenen Heufütterung war weder in einem der Magen, noch im Darm etwas zu finden: der Mastdarm war leer. Am 2. Fütterungstage war der Kot breiig, graugrün, am 3. Tage grau, ohne jede Grünfärbung; da dem Versuch ein Hungertag voraus ging, so war also am 4. Tage nach der Heufütterung der Verdauungsapparat frei von allen Resten des vorhergegangenen Futters, Am letzten Heufütterungstage hatte die Ziege 2300 und am Hungertage noch 1300 g Milch produziert. Die Milch am Hungertage enthielt:

	_	18.7	1.55	1.13	1300
Die	Milch	an den	4 Tagen	mit Er	bsensuppe
		13.28	1.11	0.83	950
		12.14	1.78	1.46	600
		13.10	0.95	0.73	380
		14.16	0.89	0.63	320

Obwohl diese Milch unter sehr beschränkter Nahrungszufuhr produziert wurde, so hatte sie doch insofern nicht den Charakter einer Hungermilch, als sie ganz normalen Trockensubstanzgehalt zeigte, auch als die produzierte Menge auf 1/7 der normalen herab ging, was wohl der erzwungenen Wasseraufnahme zuzuschreiben ist.

Das Ergebnis der beschriebenen Versuche kann man wie folgt zusammenfassen:

1. Der Citronensäuregehalt der Ziegenmilch ist von dem der Kuhmilch nicht wesentlich verschieden; er beträgt bei dem gewöhnlichen Futter der Ziege 1 bis 1.5 g pro Liter.

Der Gehalt der Milch ist auch bei einem und demselben Futter ziemlichen Schwankungen unterworfen; auf gleichen Trockensubstanzgehalt bezogen treten diese Schwankungen stärker zu Tage; in Prozenten der Trockensubstanz schwankt diese Menge um das Doppelte.

- 2. Die Citronensäure der Milch stammt nicht aus der Citronensäure oder von anderen organischen Säuren, welche im Futter (Heu, Rüben etc.) allenfalls enthalten sind. Denn a) dieselbe ist, wenn auch in geringerer Menge, auch in der Frauenmilch enthalten; b) steigende Gaben von Citronensäure, welche bis zum 40 fachen der in der Milch ausgeschiedenen Menge gehen, bewirken bei Heufütterung keine Zunahme der gewöhnlich vorhandenen Menge; c) auch bei ausschliesslicher Fütterung mit Brot, Weizen- oder Erbsenmehl, welche sicherlich frei von Citronensäure sind, enthält die Milch normale Mengen dieser Säure; d) auch die im Hungerzustande oder wenigstens die bei sehr beschränkter Nahrungszufuhr produzierte Milch zeigt keinen verminderten Citronensäuregehalt.
- 3. Die Citronensäure der Milch stammt nicht aus der im Darm des Pflanzenfressers durch einen Gärungsvorgang gelösten Cellulose, resp. aus den hierbei entstehenden organischen Säuren; dies ergiebt sich a) ebenfalls aus dem Gehalt der Frauenmilch an dieser Säure; b) aus dem normalen Gehalt der Ziegenmilch bei Fütterung mit Brod, Weizen - oder Erbsenmehl; c) aus der gleichen Beschaffenheit der im Hungerzustande produzierten Milch.

Wenn die vorliegenden Versuche auch keine bestimmte Beantwortung der Frage über den Ursprung der Citronensäure in der Milch ergeben, so lässt sich aus ihnen doch das Eine

folgern, dass man es allem Anscheine nach in der Citronensäure mit einem spezifischen Milchbestandteile zu thun hat, welcher ebenso wie das Kaseïn, die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren im Milchfett, und wie der Milchzucker ein Produkt der Milchdrüse ist, von welchen Produkten und insbesondere vom Milchzucker, zur Zeit mit Sicherheit auch noch nicht erkannt ist, aus welchen Nahrungs- oder Körperbestandteilen sie gebildet werden. Ebenso wie der Fleischfresser bei kohlehydratfreier Nahrung Milchzucker produziert und der Pflanzenfresser im Hungerzustande Milchzucker in der Milch ausscheidet, solange er überhaupt Milch giebt, ebenso findet man in der Hungermilch der Ziege Citronensäure, welche ebenso wie der Milchzucker der Hungermilch aus eigentlicher Körpersubstanz oder aus einem aufgespeicherten Kohlehydrat gebildet sein kann. Man wird also erst, wenn die Entstehung des Milchzuckers klar gelegt sein wird, was für den Milchzucker, welcher in 50 mal so grosser Menge in der Milch enthalten ist, viel leichter durchführbar ist, einen Einblick in die Verhältnisse der Citronensäure-Neubildung aus anderen Bestandteilen der Nahrung oder Körpersubstanz gewinnen.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der landwirtschaftlichen Central-Versuchs-Station München unter Leitung des Herrn Professor Dr. Soxhlet ausgeführt, dem ich für seine vielfache Anregung und Unterstützung den aufrichtigsten Dank ausspreche.

# Neues System der Hafervarietäten nebst Beschreibung der nordischen Haferformen.

Von

#### ALB. ATTERBERG-Kalmar.

### 1. Die vier Körnerformen des Hafers.

Folgendes System der Hafervarietäten geht von den Körnerformen derselben aus und hat neben dem botanischen Ziele auch das praktische, die Erkenntnis der Varietäten in den Haferwaaren zu erleichtern.

Jeder Hafer besitzt drei bis vier verschiedene Körnerformen, die sich nicht nur in den Rispen, sondern auch in den Saatwaaren gut unterscheiden lassen. Die Beschreibung dieser vier Formen will ich hier gleich liefern.

Die Ährchen unseres Saathafers sind entweder ein-, zweioder dreikörnig. In den zweikörnigen Ährchen unterscheiden
sich die beiden Körner durch verschiedene Grösse und Gestalt.
Das äussere grössere Korn wird von mir das Aussenkorn
genannt. Das innere kleinere Korn nenne ich das Innenkorn. Wenn das Aussenkorn das Gewicht von 40 mg besitzt,
zeigt das Innenkorn das Gewicht von nur etwa 25 mg. Das
Aussenkorn ist stets länger, hat gewöhnlich eine mehr ausgezogene Spitze und ist auf der Innenseite gewöhnlich mehr oder
weniger flach. Das Innenkorn ist kürzer, kurzgespitzt und hat
eine volle, eirunde Gestalt.

Die Basis des Aussenkorns endet in eine gerade stumpfe Spitze, die des Innenkornes ist schärfer zugespitzt; und diese Spitze ist nicht gerade, sondern etwas nach der Ährenspindel zu geneigt. Das Aussenkorn ist oft begrannt; auch wenn die Granne beim Dreschen verloren gegangen ist, kann man den Ansatzpunkt derselben deutlich sehen. Das Innenkorn ist niemals begrannt.

Der wichtigste Unterschied zwischen den beiden Körnerformen ist jedoch folgender. An der Basis des Aussenkornes befindet sich stets ein kleiner Seitenstiel, welcher das Innenkorn getragen hat. Dieser Stiel ist kurz, kräftig und oben quergestutzt. Das Innenkorn hat entweder gar keinen Seitenstiel oder nur ein sehr dünnes, fast haarförmiges Anhängsel, welches bisweilen an der Spitze ein kleines Häutchen, das Rudiment eines dritten Kornes trägt.

Wenn das Innenkorn fehlschlägt, so werden die Ährchen einkörnig. Das frühere Aussenkorn ändert dann die Gestalt nicht unbedeutend und wird ein Einzelkorn, dessen Innenseite nicht flach, sondern konvex erscheint. Der Seitenstiel wird länger und dünner und trägt an der Spitze gewöhnlich ein grosses Häutchen, das Rudiment des Innenkornes. Die Einzelkörner sind gern ein wenig kleiner, als die Aussenkörner, und zeigen, wie diese, auf der Rückenseite oft den Ansatzpunkt einer Granne. Die Basis ist ebenso gebaut, wie bei den Aussenkörnen. Dadurch, wie durch die Grösse, sind die Einzelkörner von den häutchenführenden Innenkörnern leicht zu unterscheiden.

In den zweikörnigen Ährchen kann das Rudiment des dritten Kornes sich zu einem wirklichen Korn entwickeln. Das Ährchen wird dann dreikörnig, und das neue Korn nimmt genau die Gestalt der Innenkörner an. Das frühere Innenkorn ändert dabei seine Form ein wenig. Es bekommt einen stärkeren Seitenstiel, welcher durch die quergestutzte Spitze die Existenz eines dritten Kornes bezeugt. Dazu wird das Korn deutlich grösser, als die meisten Innenkörner, und seine Form ist etwas langgestreckter. Ich bezeichne diese vierte Körnerform mit dem Namen Zwischenkorn.

Durch die genannten Kennzeichen sind die vier Körnerformen in den Haferwaaren gewöhnlich leicht zu unterscheiden. Für den Anfänger sind die Zwischenkörner am schwierigsten zu erkennen. Einzelkörner, die das Häutchen verloren haben, können bisweilen mit den Aussenkörnern verwechselt werden. Nach einiger Übung hat die Bestimmung jedoch meistens keine Schwierigkeiten, obgleich Übergänge zwischen den Körnerformen vorkommen können.

In knapp gereiften, unsortierten Haferwaaren findet man nebst tauben Körnern nicht selten Doppelkörner, bei denen das Innenkorn mit dem gewöhnlich halbtauben Aussenkorn so verwachsen ist. dass die beiden Spelzen des Aussenkornes das Innenkorn vollständig umhüllen. Bei schlechter Witterung in der Reifezeit sind diese Doppelkörner bei den kernärmeren Hafervarietäten häufig. Als abnorme Bildungen kommen sie hier jedoch nicht weiter in Betracht.

Die vier Körnerformen sind nicht bei jedem Hafer gleich zahlreich vertreten. So zeigen die Waaren des Probsteier Hafers gewöhnlich nur wenige und schwach ausgebildete Einzelkörner. aber recht oft Zwischenkörner. Dagegen findet man in den Waaren des schwarzen Tartarischen Hafers stets sehr zahlreiche und grosse Einzelkörner, aber beinahe niemals ein Zwischen-Bei dem Sibirischen Hafer sind die Einzelkörner oftmals zahlreicher, als die Aussenkörner, und bei dem Neuzeeländer Hafer sind die Einzelkörner so vorherrschend, dass die Aussenkörner bisweilen ganz fehlen können.

Es folgt hieraus, dass der Probsteier Hafer vorwiegend zweikörnige Ährchen, aber gern dazu viele dreikörnige Ährchen trägt. Der schwarze Fahnenhafer besitzt dagegen fast niemals dreikörnige Ährchen, hat aber grosse Neigung, neben den zweikörnigen auch einkörnige Ährchen zu bilden. Der Sibirische Hafer besitzt sehr zahlreiche, einkörnige Ährchen, und bei dem Neuzeländer Hafer sind die einkörnigen Ährchen die vorherrschenden.

Die verschiedene Zahl der vier Körnerarten in den Rispen wie in den gedroschenen Hafern lässt sich darum zur Unterscheidung der Hafervarietäten benutzen. Nach der Zahl der Einzel- und Zwischenkörner habe ich die Hafervarietäten in folgende vier Hauptgruppen eingeteilt.

- A. Zweikörnige Hafer, die gern dreikörnige Ährchen bilden.
- B. Zweikörnige Hafer, ausgeprägte Neigung zu Einkörnigkeit zeigend.
- C. Ebensogern einkörnige wie zweikörnige, oder vorwiegend einkörnige Hafer.

Bei dieser Einteilung der Varietäten ist zu bemerken, dass die Zahl der einkörnigen, zweikörnigen und dreikörnigen Ährchen für jede Hafervarietät nicht konstant ist. Viele Hafer der Gruppe A. zeigen auf magerem Boden gar keine dreikörnige Ährchen. Hafer der Gruppe C. können in stark gedüngtem Gartenboden vorwiegend zweikörnige Ährchen bilden. Der richtige Platz einer Hafervarietät in dem System lässt sich darum aus nur einzelnen Haferproben nicht immer sicher bestimmen.

# 2. Verschiedene Ausbildung der Aussen- u. Einzelkörner bei verschiedenen Varietäten.

Die vier Körnerformen zeigen nicht bei allen Hafersorten dieselbe Gestalt; mehrere Hafer besitzen recht eigentümliche Körnerformen, die gute Kennzeichen für die Varietät liefern. Da die Aussen- und die Einzelkörner die grössten sind, so sind ebenfalls ihre Formveränderungen am leichtesten festzustellen. Ich werde die Formen dieser Körner, die ich für mein System unterschieden und benutzt habe, hier näher beschreiben.

Die am leichtesten zu erkennende Körnerform ist die des Gerstenhafers (Neuzeeländer-, Canada-, Welcome-, Racehorse-Hafers etc.). Bei diesem sind die Aussenkörner gewöhnlich sehr geringzählig und die Einzelkörner die vorherrschenden. Beide Körnersorten besitzen eine kurze, aber kräftige, volle, derbe Form. Die Aussenspelze ist sehr stark entwickelt und bedeckt bei den Einzelkörnern die Innenspelze ganz oder fast vollständig. ich nenne solche Körner, bei denen die Innenspelze nicht sichtbar ist, "geschlossene Körner", die dagegen, welche einen Teil der Innenspelze zeigen, "offene Körner." — Bei den Aussenkörnern sind gewöhnlich die Ränder der Aussenspelze mehr oder weniger eingerollt, und die innere Seite des Korns wird dadurch gern rinnenförmig vertieft. Die Innenspelze ist hier sichtbar bis in die Körnerspitze.

Durch die grossen, derben Aussen- und Einzelkörner sind die Gerstenhafer stets und sogar in Mischhafern leicht zu erkennen.

Bei einigen, besonders im östlichen Europa stark verbreiteten Haferformen findet man die Körner ganz so geschlossen oder nur wenig offen, wie bei den Gerstenhafern. Die Spelzen sind jedoch mehr in die Länge entwickelt, und die eingerollten Ränder fallen hier stets zusammen in der Kornspitze, wodurch diese Spitze hart und stechend wird. Ich nenne darum diese Haferformen Spitzkornhafer. Die Aussenkörner sind hier gewöhnlich zahlreicher, als bei den Gerstenhafern, jedoch sind

auch hier die Einzelkörner nicht selten an Zahl vorherrschend. Durch die etwas kurze Form und die starken, kurzen Körnerspitzen sind die Aussen- und Einzelkörner des Spitzkornhafers leicht von den Körnern der übrigen Haferformen zu unterscheiden.

Eine dritte eigentümliche Körnerform ist die des Voll-Bei den meisten Hafern ist die innere Seite des Aussenkorns mehr oder weniger flach oder sogar konkav in der Form. Bei den Vollhafern ist die Innenseite des Aussenkorns dagegen stark konvex. Die Spelzen sind hier kurz und besitzen nur schwache Spitzen, und liegt die Innenspelze hier mehr frei, als bei den meisten übrigen Haferformen. Die Körner nehmen hierdurch ein sehr volles, kernreiches Aussehen an, wodurch die Varietät leicht erkennbar wird. Die eigentlichen Vollhafer sind stets reich an Einzelkörnern. - Die kürzeste, breiteste Körnerform unter den Vollhafern besitzen die Kartoffelhafer (Potatoehafer).

Wenn die Körner des Vollhafers schwächer genährt werden, wenn die Innenseite der Aussenkörner die konvexe Form verliert und die Einzelkörner sich mehr schliessen<sup>1</sup>), so geht der Vollhafer in "kurzkörnige" Formen über. Auch der Spitzkornhafer kann leicht in solche Formen übergehen, wenn die Spitze der Körner schwach wird. Diese Hafer besitzen nicht so scharf gekennzeichnete Körnerformen, wie die oben genannten. Durch die kurze Gestalt und die zahlreichen Einzelkörner sind sie jedoch von den gewöhnlichen langkörnigen Hafern gut getrennt. Wegen der Verwandtschaft mit den Spitzkorn- und Vollhafern habe ich für dieselben eine besondere Klasse, die der Kurzkornhafer aufgestellt. Dahin zähle ich alle die Hafer, welche sehr zahlreiche Einzelkörner besitzen, aber weder zu den Gerstenhafern, Spitzkorn- noch Vollhafern gerechnet werden können.

Ich habe bisher die Formen der an Einzelkörnern reichen Hafer (Gruppe C) behandelt. In dieser Gruppe kommen nur kürzere, und meistens gut gekennzeichnete Körnerformen vor. Bei den an Einzelkörnern ärmeren Hafervarietäten der Gruppen A und B sind langgestreckte Körnerformen die gewöhnlicheren. Die Körnerformen sind jedoch hier nicht so gut kennzeichnend

<sup>1)</sup> d. i. wenn die Ränder der Aussenspelze sich mehr nähern und die Innenspelze mehr bedecken.

für die Varietäten, und nur die folgenden Formen sind als mehr eigentümlich hier zu bemerken.

Bei einigen älteren Hafern Nord-Europas findet man die Aussenkörner sehr schmal, lang und dünn, in eine sehr lange, leere Spitze auslaufend. Der Kern (die Frucht) ist hier nur wenig stark entwickelt; sein Gewicht beträgt nur 59—68% des ganzen Korns. Diese mageren Hafer haben in Schweden ihren besonderen Namen "Spethafre" aus dem Wort Speta, das ist Hölzchen, gebildet. Ich will dieselben hier Spelzenhafer benennen. Sie tragen stets zahlreiche, dreikörnige Ährchen und zeigen darum in den Haferwaren zahlreiche Zwischenkörner.

Als Gegensatz zu diesen Hafern will ich die sehr kernreichen französischen Schwarzhafer nennen, bei denen die innere Spelze breit offen liegt und die Aussenkörner eine kurze, sehr volle Form annehmen. Sie gehören zu den kernreichsten aller Hafervarietäten.

Noch ist zu bemerken die grosse, hübsche Form des Probsteier Hafers, die noch kernreichere des grauen Winterhafers und die kleine, schwach genährte Form des Geflehafers. Die Körnerformen dieser Varietäten sind, obschon kennzeichnend, nicht leicht richtig zu beschreiben, und komme ich später auf dieselben zurück.

## 3. Kerngehalt und Körnergrösse der Hafervarietäten.

Der Kern (die von den Spelzen befreite Frucht) ist bei den vier Körnerformen des Hafers recht verschieden entwickelt. Bei dem Probsteier Hafer zeigen die Aussenkörner im Mittel 72 °/0 Kerngehalt, die Innenkörner etwa 78 °/0. Bei dem schwarzen Tartarischen Hafer zeigen die Aussenkörner etwa 70 °/0, die Einzelkörner etwa 73 °/0 und die Innenkörner etwa 79 °/0. Die Innenkörner sind also die bei Weitem kernreichsten. Die Einzelkörner sind gewöhnlich etwas kernreicher, als die Aussenkörner.

Der Kerngehalt jeder einzelner Hafervarietät ist gewöhnlich nur wenig veränderlich. So zeigen die Aussenkörner des Probsteier Hafers einen Kerngehalt von 71 bis 74 %. Bei dem schwarzen Tartarischen Hafer wechselt der Gehalt derselben Körner zwischen 69 und 72 %. Nur auf stark gedüngtem Gartenboden findet man höhere und bei sehr grossem Nahrungsmangel niedrigere Ziffern. Die kleinsten und grössten von mir

gefundenen Kerngehalte der Aussenkörner waren 59 und 79 °/o. Ich habe den Kerngehalt als Einteilungsgrund in meinem Hafersystem aufgenommen, und teile ich die Hafer in kernarme Hafer mit 59 bis 68 °/o Kerngehalt, Hafer von mittlerem Kerngehalt mit 69 bis 73 °/o und kernreiche Hafer mit 74 bis 79 °/o Kerngehalt ein.

Die Körnergrösse wird durch das Gewicht von 1000 Körnern bestimmt 1), und dieses wechselt bei den Hafervarietäten zwischen 26 und 51 g bei den Aussenkörnern. In bestimmten Gegenden und bei gewöhnlicher Kultur ist die Körnergrösse meistens nicht sehr veränderlich. Bei dem Probsteierhafer wechselt sie gewöhnlich zwischen 40 und 44 g und zeigt nur selten höhere oder niedrigere Ziffer. Bei dem schwedischen Schwarzhafer wechselt das Gewicht gewöhnlich zwischen 33 und 37 g, bei den finnischen Schwarzhafern zwischen 28 und 32 g. Körnergrösse lässt sich darum für die Klassifikation wohl ver-Man muss jedoch beachten, dass auf sehr stark gedüngtem Boden und besonders auf Gartenboden die Körnergrösse schnell steigt, und dass dieselbe deshalb nur mit einiger Vorsicht als Kennzeichen der Varietäten anzuwenden ist. Nach der verschiedenen Körnergrösse teile ich die Hafer in drei Abteilungen, die der kleinkörnigen Hafer mit dem Gewichte von 25-32 g bei 1000 Aussenkörner, die der mittelkörnigen Hafer (Gewicht 33-38 g), und die der grosskörnigen Hafer mit dem Gewicht von 39-51 g.

# 4. System der Hafervarietäten.

Das System, das ich auf obengenannten Prinzipien aufgebaut und den mir bekannten Hafervarietäten angepasst habe, hat folgendes Aussehen:

### Gruppe A.

Zweikörnige Hafer, zu Dreikörnigkeit geneigt. — In den Haferwaren nur wenige Einzelkörner. Zwischenkörner gewöhnlich vorhanden.

<sup>1)</sup> Die in dieser Abhandlung angegebenen Gewichte beziehen sich auf Körner, die längere Zeit in geheizten Arbeitszimmern luftgetrocknet waren. Den Wassergehalt solcher Körner habe ich zu 9 bis 10% gefunden. Bei den Körnerwaren des Handels sind die Wassergehalte gern 14 bis 20%, und die Gewichte fallen dann etwas höher aus.

Klasse 1. Kernarme Hafer	Abteilung a) Kleinkörnige Hafer. Abteilung b) Mittelkörnige Hafer. Abteilung c) Grosskörnige Hafer.
Klasse 2. Hafer von mitt- lerem Kerngehalte	Abteilung a) Kleinkörnige Hafer. Abteilung b) Mittelkörnige Hafer. Abteilung c) Grosskörnige Hafer.
	Abteilung a) Kleinkörnige Hafer. Abteilung b) Mittelkörnige Hafer. Abteilung c) Grosskörnige Hafer.

### Gruppe B.

Zweikörnige Hafer, zahlreiche einkörnige Ährchen bildend. — In den Haferwaren zahlreiche Einzelkörner, fast nimmer ein Zwischenkorn.

Klasse 4. Hafer meistens (Abteilung a) Kleinkörnige Hafer. von mittlerem Kerngehalte (Abteilung b) Mittelkörnige Hafer.

### Gruppe C.

Einkörnige Ährchen in den Rispen vorwiegend oder fast vorwiegend. — Einzelkörner in den Haferwaren ebenso zahlreich oder noch zahlreicher, als die Aussenkörner.

Klasse 5. Spitzkornhafer. Klasse 6. Kurzkornhafer. Klasse 7. Gerstenhafer. Klasse 8. Vollhafer.

In dieses System lassen sich sowohl die Rispen- wie die Fahnenhafer einpassen, die Weisshafer, wie die Schwarz-, Gelbund Grauhafer. Die Fahnenhafer werden nur in den Klassen 2, 3, 4 und 6 repräsentiert. Unterscheidende allgemeine Merkmale zwischen den Rispen- und Fahnenhafern habe ich bei den Körnern nicht auffinden können. Die Fahnenhafer stimmen in der Ausbildung der Körner sehr nahe überein mit gewissen Varietäten der Rispenhafer. Ich finde es daher vorteilhaft, die Fahnenhafer hierunten zwischen den ähnlich ausgebildeten Rispenhafer einzuordnen.

Bei der Klasseneinteilung ist zu bemerken, dass die Einteilung der Gruppen A und B wohl ziemlich künstlich ist und verwandte Formen bisweilen trennt. Die Klassen der Gruppe C sind mehr natürlich gebildet. Die Klassen 5, 7 und 8 repräsentieren wenigstens scharf getrennte Hafertypen.

### 5. Beschreibung der nordischen Hafervarietäten.

Nachdem die vier Körnerformen des Hafers von mir unterschieden wurden, ist es erst möglich geworden, die verschiedene Ausbildung der Körner bei verschiedenen Hafern genau zu

studieren. Ich habe dieses Studium bei den nordischen Haferformen unternommen und die für jede Varietät eigentümliche Körnerausbildung festzustellen gesucht. Um die typische Ausbildung einer Varietät recht genau kennen zu lernen, ist es nach meiner Auffassung nötig, eine ziemliche Reihe von Proben der Varietät zur Verfügung zu haben. Einzelne Proben können abnorm ausgebildet sein. Ich habe deshalb aus allen Teilen Nord-Europas Reihen von Haferproben angesammelt. genaues Studium dieses mehr als 1500 Haferproben umfassenden Materials habe ich die typische Ausbildung, wie die gewöhnlichen Variationen jeder Varietät festzustellen gesucht und will hier meine Erfahrungen darüber mitteilen.

Bei diesem Studium konnte ich nicht verfehlen, eine ziemliche Anzahl von in der Literatur noch nicht beschriebenen Varietäten aufzufinden, und folgt hier auch deren Beschreibung.

Die Hafervarietäten des mittleren Europas sind mir weniger vollständig und oft nur aus einzelnen Proben bekannt. Ich habe versucht, auch diese Hafer in das System einzureihen, und habe dieselben darum hier kurz erwähnt. Um den richtigen Platz derselben sicher zu bestimmen, wäre jedoch in vielen Fällen ein grösseres Untersuchungs-Material nötig.

### Klasse 1. Spelzenhafer.

Kernarme, zweikörnige Hafer, ausgesprochene Neigung zu Dreikörnigkeit zeigend.

Bei den hierher gehörenden Hafervarietäten sind die Fruchtspelzen sehr stark entwickelt, daher der Name Spelzenhafer. Sie zeichnen sich meistens durch schmale, dünne Aussenkörner aus. Ihr Kerngehalt wechselt zwischen 59 und 68 %. Auch die übrigen Körner sind mehr schmal und spitz, als bei anderen Haferklassen. Dreikörnige Ährchen kommen hier ganz allgemein vor. Zwischenkörner sind daher in den Haferwaaren zahlreich vertreten.

Abteilung a) Kleinkörnige Spelzenhafer. Gewicht von 1000 Aussenkörnern 25-31 g. Hierher gehört nur der

#### 1. Gefle-Hafer.

Ein kleinkörniger Schwarzhafer von dunkel braunschwarzer Farbe, mit kurzen, schmalen Aussenkörnern, bei denen die Aussenspelze die Innenspelze fast vollständig bedeckt. Das Gewicht von 1000 Aussenkörnern ist nur 25-28 g, und der Hafer ist daher der kleinkörnigste unter allen nordischen Haferformen. Der Kerngehalt der Aussenkörner beträgt nur etwa 67 %, die Länge dieser Körner nur 13—14 mm.

Der Hafer ist in der schwedischen Provinz Gestrikland zu Hause. Ich habe ihn durch die Samen-Kontrol-Station der Stadt Gefle bekommen. Stets war er mit anderen, der Klasse 4 gehörigen Schwarzhaferformen vermischt. Die Kultur dieses Hafers scheint nur wenig verbreitet zu sein.

Abteilung b) Mittelkörnige Spelzenhafer. Gewicht von 1000 Aussenkörnern 32-38 g.

### 2. Grauer Spelzenhafer Schwedens.

Hat langgestreckte, aber sehr schmale und dünne, gewöhnlich stark begrannte Aussenkörner, deren leere Körnerspitzen etwa die Hälfte der Körnerlänge besitzen. Der Hafer ist der kernärmste Hafer des Nordens, denn der Kerngehalt der Aussenkörner sinkt bisweilen zu 60 %, kann jedoch in besserer Erde zu 68 % sich erhöhen. Das Gewicht von 1000 Aussenkörnern wechselt zwischen 32 und 37 g. Dreikörnige Ährchen sind sehr allgemein, und der Gehalt der Zwischenkörner in den Waren wechselt zwischen 3 und 15 % der Zahl der Aussenkörner.

Die Farbe der Körner ist hellgrau, ins Weiss übergehend. In Gartenerde kultiviert wird der Hafer bisweilen ganz weiss.

Dieser Hafer scheint in Schweden und Norwegen früher grosse Verbreitung gehabt haben. Jetzt findet man ihn nur in Orten, wo die landwirtschaftliche Kultur wenig vorgeschritten ist, wie in einigen dem Meere und den Eisenbahn-Verbindungen entfernten Gegenden der Provinzen Smaland, Halland und Westergötland. Als Verunreinigung in anderen Hafern findet man ihn gewöhnlicher, und zwar in allen Weisshafer-Distrikten Schwedens, wie auch in Norwegen. Die Verwendung dieses Hafers geht immer mehr zurück. Bei besserer Düngung der Ackerfelder nimmt er allmählich vollere Körnerformen an und geht wohl in andere Varietäten über.

### 3. Brauner Ölands-Hafer.

Dieser Hafer ist in den Körnerformen dem vorigen sehr ähnlich; die Farbe ist jedoch meistens hellbraun, wird auf Thonboden dunkler und auf Moorerde beinahe schwarz. Er hat ein wenig mehr Kerngehalt, als der graue Spelzenhafer, denn bei den Aussenkörnern beträgt der Kerngehalt 65—69 %. Das Gewicht von 1000 Körnern ist 30—38 g. Zwischenkörner finden sich in der Handelsware in der Zahl von 2—10 auf hundert Aussenkörnern.

Dieser Hafer ist auf dem silurischen Kalkboden der Insel Öland zu Hause und wird dort allgemein kultiviert. Wegen der sehr kurzen Vegetationszeit und der frühen Reife besass er vormals vielfache Anwendung als Saathafer in den Moorgegenden des südöstlichen Schwedens. Jetzt wird er sogar in Öland gern durch den schwarzen Fahnenhafer ersetzt, welcher jedoch auf dem dortigen Kalkboden bald entartet. Auf der Insel Gottland scheint ein besonderer Spelzenhafer vorzukommen.

Abteil. c) Grosskörniger Spelzenhafer. Gewicht der Aussenkörner 39 g und darüber.

Hierher gehört von den mir bekannten Hafern ein Avoine Cristern, von welchem mir die Samen-Kontrol-Station in Paris eine Probe (von der Firma Delahaye) gesandt hat. Dieser zwei- bis dreikörnige Hafer zeichnete sich dadurch aus, dass die Körner sehr fest verwachsen waren und nicht durch Dreschen sich trennen liessen. Das Gewicht der Aussenkörner war 42 g; der Kerngehalt 66 %. Zwischenkörner fanden sich sehr zahlreich. Ebenso gehört hierher ein Jumb's Hafer, durch Herrn Heine-Emersleben bezogen, welcher Hafer gleichfalls den Kerngehalt von 66 % und sehr zahlreiche Zwischenkörner zeigte. Gewicht der Aussenkörner 44 g.

#### Klasse 2.

Zweikörnige Hafer von mittlerem Kerngehalte.

Die Aussenkörner der hierher gehörenden Hafervarietäten zeigen normal einen Kerngehalt von 69—73  $^{\circ}/_{\circ}$ . Mehr kennzeichnende Körnerformen sind hier selten.

Abteilung a) Kleinkörnige Hafer von mittlerem Kerngehalte. Gewicht der Aussenkörner 25-32 g.

#### 4. Der nordische Weisshafer Schwedens.

Der nordische Weisshafer ist die im Norden Schwedens vorherrschende Hafervarietät. Allgemein wird er kultiviert in den Provinzen Dalarne, Helsingland und Wermland. Früher war er auch in den westlichen Provinzen Westergötland und Bohuslän wie auch im westlichen Smaland die vorherrschende Form; jetzt wird er aber immer mehr durch den Probsteier Hafer verdrängt.

Dieser Hafer ist keine reine Varietät, sondern eine Mischung von nahestehenden und in einander übergehenden Formen. Der gewöhnliche Haupttypus in Dalarne und Helsingland zeigt kurze, ziemlich breite Aussenkörner, deren Innenseite gewöhnlich flach ist. Das Gewicht des Aussenkornes dieses Haupttypus schwankt gewöhnlich zwischen 30 und 32 g p. 1000, steigt aber auch bis zu 35 g. Dem höheren Korngewicht entspricht gern eine langgestrecktere Körnerform. Neben diesem Haupttypus findet man oft einen anderen mit kleineren Körnern, die nur das Gewicht von 23—29 g besitzen. Auch finden sich oft mehr langgestreckte Körnerformen. Der Kerngehalt der Formen beträgt meistens 69—71°/0; dieser Hafer ist also ziemlich dickspelzig.

Gegen Norden und Nordwesten wird der Hafer oft grosskörniger und geht dadurch in die norwegische Form des nordischen Weisshafers über.

#### 5. Russischer Gelbhafer.

Scheint in Russland sehr verbreitet zu sein. Zahlreiche Haferproben des inneren Russlands, die ich über Riga und Petersburg bekommen habe, bestanden aus Mischungen dieses Hafers mit Spitzkornhafer. Auch im nördlichen Schweden (Helsingland, Dalarne) trifft man den Hafer bisweilen kultiviert. Er ist dann aber russischen Ursprunges. Der bekannte Saathändler J. Kylberg hat ihn unter dem Namen Archangelhafer auch im südlichen Schweden eingeführt; er scheint aber wenig Verbreitung gefunden zu haben. Im östlichen Finnland geht der Hafer in eine sehr kernreiche Form über, die ich in die dritte Klasse gestellt habe.

Der Hafer ist sehr kleinkörnig. Die Körner sind schmal und langgespitzt. Die Aussenkörner gewöhnlich von 26-29 g p. 1000; bei dem Archangelhafer Kylberg's steigt das Gewicht bis 31 g. Zwischenkörner sind oft zahlreich vorkommend. Der Kerngehalt der Aussenkörner ist gewöhnlich 70-72%, bei dem "Archangelhafer" 72-74%. Die Farbe der Körner ist tiefgelb bis hellgelb.

Ein "Waldviertler-Hafer" aus Österreich, den ich durch die Samenkontrolstation in Wien bekommen habe, zeigte ganz die Kennzeichen des russischen Gelbhafers.

### Kleinkörniger Schwedischer Grauhafer.

Dieser Hafer wird nicht selbständig kultiviert, ist aber eine gewöhnliche Verunreinigung in manchen Hafern Schwedens; so in den Weisshafern aus der Provinz Dalarne und in den Schwarzhafern Westmanlands. Der Hafer scheint sowohl aus dem Weisshafer, als aus dem Schwarzhafer, zu entstehen, denn nicht selten findet man allerlei Farbenübergänge zwischen den Varietäten. Das Gewicht der Aussenkörner ist gewöhnlich 28-31 g. Der Kerngehalt der Ausssenkörner beträgt meistens etwa 70%.

#### Fennischer Schwarzhafer. 7.

Dieser Hafer ist der Haupthafer Finnlands. In Schweden habe ich denselben nur ausnahmsweise gefunden. Die Körnerfarbe des Hafers ist gewöhnlich braun, und kann man ihn darum ebensowohl Braunhafer nennen. Die Form der Aussenkörner ist gewöhnlich schmal, die Innenseite jedoch gewöhnlich ziemlich voll. Das Gewicht der Aussenkörner beträgt meistens 27-31 g, steigt jedoch auch zu 32 und 33 g. Der Kerngehalt der Aussenkörner wechselt zwischen 70 und 72%, steigt aber in Osten Finnlands bis zu 74%, wobei der Hafer eine sehr volle Körnerform annimmt. Zwischenkörner kommen stets zahlreich vor (1-19%) der Zahl der Aussenkörner). Eine diesem Hafer ziemlich nahestehende Varietät von hellerer Körnerfarbe scheint auf der Insel Gottland verbreitet zu sein.

#### Nordfennischer Schwarzhafer.

Im Norden Finnlands wie in den nördlichen Küstenteilen Schwedens (Westerbotten), sporadisch auch weiter nach Süden, wird ein Schwarzhafer kultiviert, der sich durch die breitere, kürzere Körnerform von der vorigen Varietät unterscheidet. Die Innenseite der Aussenkörner zeigt sich hier gewöhnlich etwas vertieft, oder durch die hohen, eingerollten Ränder der Aussenspelze sogar rinnenförmig. Die Körnerfarbe ist gewöhnlich tiefbraun und von einer matten Nuance, die den Hafer leicht erkennbar macht. Gewicht der Aussenkörner beträgt 30—33 g; Kerngehalt derselben 70—73%.

Nicht selten findet man bei diesem Hafer Aussenkörner, die auf der Innenseite nicht mehr vertieft, sondern flach oder sogar konvex sind. Diese Körner besitzen dann eine breite, volle Gestalt, etwa wie die des französischen Brie-Hafers. Der Kerngehalt derselben ist zu  $75\,^{\circ}/_{\circ}$  gestiegen. Durch Auswahl kann also aus dem nordfennischen Hafer eine sehr kernreiche Form gezüchtet werden.

Nach den mir zugegangenen Proben wären folgende fremde Hafersorten in diese Abteilung zu stellen.

Holländischer Pennhafer (Weisshafer aus Haarlem bezogen); Gewöhnlicher holländischer Schwarzhafer, Avoine noire d'Arabie (von Delahaye-Paris durch die dortige Samenkontrolstation); Avoine Bartal, Avoine jaune géante à grappes und Avoine rousse couronnée (von der Firma Vilmorin-Andrieux bezogene Formen).

Abteil. b) Mittelkörnige Hafer von mittlerem Kerngehalte. Gewicht von 1000 Aussenkörnern 33-38 g.

### 9. Nordischer Weisshafer Norwegens.

Dieser Haupthafer Norwegens ist mit dem obenbeschriebenen nordischen Weisshafer Schwedens sehr verwandt und nur wegen der stets grösseren Körnern hier als besondere Varietät unterschieden. Das Gewicht der Aussenkörner wechselt hier zwischen 36 und 41 g, der Hafer ist also oft sogar grosskörnig. Der Kerngehalt der Aussenkörner beträgt 69—72%. Der Hafer ist gewöhnlich stark begrannt.

Wie der nordische Weisshafer Schwedens, ist dieser Hafer eine Mischung sehr nahestehender und ineinander übergehender Formen. Eine Form mit gestreckten, lange Spelzenspitzen tragenden Körnern ist die vorherrschende. Wie bei dem schwedischen Hafer findet sich aber in den Haferwaren auch hier ge-

wöhnlich eine Form mit kürzeren und breiteren Aussenkörnern von 30-35 g. Auch diese Nebenform ist also grosskörniger, als die entsprechende schwedische. Die langkörnigere Form scheint bisweilen in grauen Spelzenhafer überzugehen.

### Weisser Fahnenhafer Wiborgs.

In der Gegend von Wiborg in Finnland wird ein hübscher, aus Russland eingeführter Fahnenhafer kultiviert, der ziemlich langgestreckte, aber doch wohlgenährte, volle Körnerformen zeigt. Das Gewicht der Aussenkörner beträgt 32-36 g. ihr Kerngehalt 72-75%, und der Hafer stellt sich darum auf die Grenze zu den kernreicheren Hafern. Die Varietät hat längere Vegetationszeit als die übrigen fennischen Haferformen, die alle sehr frühreifend sind. Zwischenkörner kommen bei der Varietät fast stets vor.

In diese Abteilung stellen sich mehrere der weissen Rispenhafer Mittel-Europas, die ich aber meistens nur sehr unvollständig kenne. So gehören hierzu der Rügensche Hafer, ein Hannoverscher Hafer (aus Rostock bezogen), ein Podolischer Hafer (von Merz & Co., Berlin). Ebenso zeigten die Kennzeichen dieser Abteilung ein amerikanischer Miltonhafer und ein russischer Irbithafer (aus Hohenheim bezogen.)

In der Nähe des Fahnenhafers Wiborgs scheinen verschiedene andere weisse Fahnenhafer ihren Platz zu haben. So gehören hierher, nach den Proben, die ich gesehen habe, der weisse Tartarische Fahnenhafer, ein Inselhafer und ein Prolifichafer (beide von Heine-Emersleben bezogen). Diese Formen besassen jedoch nicht den hohen Kerngehalt des Hafers Wiborgs. Bei den meisten weissen Fahnenhafern finden sich Einzelkörner (einkörnige Ährchen) zahlreich vor, und gehören dieselben daher in die Klasse 6.

Abteil, c) Grosskörnige Varietäten von mittlerem Kerngehalte. Gewicht der Aussenkörner 39-45 g.

Der Haupttypus dieser Abteilung ist der Probsteier Hafer, welcher jedoch in Kerngehalt der Aussenkörner oft die von uns bestimmte Grenze der Klasse 2 übersteigt.

#### 11. Probateier Hafer.

Der Probsteier Hafer ist die grosskörnigste Haferform Schwedens. Gewicht der Aussenkörner 40—44 g. Bei grosser Trockenheit in der Reifezeit oder auf phosphorsäure-armer Moorerde kann das Gewicht jedoch bis 36 oder 37 g sinken. Bei reichlicher Stickstoffzufuhr wohl auch bis 45 und 46 g steigen. Diese Ziffern sind jedoch mehr abnorm. Der Kerngehalt der Aussenkörner beträgt 72—74 %, seltener 71 und 75 %. Zwischenkörner bei gut genährten Pflanzen stets vorkommend.

Die Körner des Hafers sind meistens ziemlich breit und zeigen ein volles, kernreiches Aussehen. Die Innenfläche der Aussenkörner ist oft ein wenig wellenförmig vertieft, weil die Innen- und Zwischenkörner Vertiefungen darin verursacht haben; doch fehlen auch diese Vertiefungen ebenso oft. Grannen fehlen meist.

Dieser sehr ergiebige Hafer ist jetztmehr sehr verbreitet in dem Norden Europas. In Dänemark herrscht er jetzt beinahe ausschliesslich, wie auch in der südlichsten Provinz Schwedens, Skane. Auf der Westseite Schwedens verdrängt er immer mehr den nordischen Weisshafer; und auch in den östlichen Schwarzhafer kultivierenden Landesteilen findet er immer mehr Verbreitung. In den nördlichen Provinzen scheint er gern in Körnergrösse zuzunehmen, denn 45, 46 und 47 g für das Gewicht der Aussenkörner sind hier gewöhnlich. Von Skane und Westergötland aus wird der Hafer in bedeutenden Mengen als Saathafer nach dem Auslande exportiert. In Norwegen und Finnland hat derselbe bisher wenig Verbreitung gefunden.

Mit dem Probsteier Hafer Schwedens stimmen in den Körnerformen völlig überein die Probsteier Haferproben, die ich aus Norddeutschland bekommen habe. Originalhafer aus der Probstei, die renommierten Saathafer Beseller's, Heine's, Bestehorn's zeigen von dem schwedischen Probsteier Hafer keine Verschiedenheiten in den Körnern. Ebenso gehören hierher ein Böhmischer Prosterner Gebirgshafer (durch Beseller bezogen), Proben von Holländischem und Belgischem Probsteier Hafer, wie auch ein Dannebrogund ein Grenaa-Hafer aus Dänemark.

Ein gelber Canada-Hafer ist durch Herrn J. KYLBERG-Skara in Schweden eingeführt worden und hat Verbreitung gefunden. Der Hafer ist ganz wie der Probsteier Hafer ausgebildet, zeichnet sich nur durch gelbgefärbte Körner aus. Da in feuchtern Sommern die Körner auch des Probsteier Hafers gern gelb werden, so lassen sich die beiden Formen nicht leicht unterscheiden.

Ebenso grosskörnig wie diese Hafer waren Proben des Mecklenburger Winterhafers (durch Prof. Heinrich in Rostock bezogen) und des Lüneburger Kleihafers (aus Berlin).

### Klasse 3.

Kernreiche, zweikörnige, zu Dreikörnigkeit geneigte Hafer.

Bei diesen, nebst den Potatoehafern kernreichsten aller Hafer, wechselt der Kerngehalt der Aussenkörner zwischen 74 und 79 %. Meist haben auch die Körner dieser Hafer ein sehr volles, kernreiches Aussehen. Bei den Innenkörnern findet man sogar den Kerngehalt von 81 %.

Abteil. a) Kleinkörnige, kernreiche Hafer. Gewicht der Aussenkörner bis 32 g.

#### 12. Fennischer Gelbhafer.

Kommt im Osten Finnlands vor, wie wohl auch in den angrenzenden Teilen Russlands. Ist als eine durch klimatische Einflüsse entstandene kernreichere Form des gewöhnlichen gelben russischen Hafers (No. 5) anzusehen. Gewicht der Aussenkörner 26—31 g. Der Kerngehalt 74—77 %. Zwischenkörner gewöhnlich vorkommend. Die Farbe war in mehreren Proben sehr stark tiefgelb.

In die Nähe dieses Hafers sind wohl folgende mittel- und südeuropäische Gelbhafer zu stellen. — Avoine jaune de Flandre (Probe von Vilmorin-Andrieux-Paris bezogen), Avoine d'Espagne (durch die Samen-Kontrolstation-Paris übergesandt), Hensdorffer August-Hafer (von Herrn Beseller-Anderbeck). Ein sächsischer Gelbhafer (von Herrn Steiger-Leutewitz) war ein wenig grosskörniger.

Abteil. b) Mittelkörnige kernreiche Hafer. Gewicht der Aussenkörner 33-38 g.

#### 13. Kurländischer Hafer.

Unter diesem Namen ist aus Libau ein Weisshafer nach Nord-Schweden eingeführt worden, welcher sich durch hübsche, volle, glatte, glänzende Körner auszeichnet. Gewicht der Aussenkörner 32—35 g. Kerngehalt 74—75  $^{0}/_{0}$ . In den Hafer-Proben aus den Ostsee-Provinzen, die ich gesehen habe, fand sich auch derselbe vor, jedoch nur in untergeordneter Menge. Die schwedischen Proben des Hafers waren teils durch Spitzkornhafer, teils durch Gelbhafer verunreinigt, was von ihrem russischen Ursprunge Zeugnis ablegt.

### 14. Der gelbe Tartarische Hafer.

Unter diesem Namen hat Kylberg einen gelbkörnigen, ziemlich grosskörnigen Fahnenhafer in Schweden eingeführt, welcher sich als sehr ergiebig, und zwar auf Moorerde, gezeigt hat. Er hat eine sehr volle Körnerform, ein Korngewicht von 36—39 g und einen Kerngehalt von 74—75 % Der Hafer ist also grosskörniger und kernreicher, als die übrigen Fahnenhafer-Formen.

#### 15. Coulommiers-Hafer.

Dieser sehr kernreiche französische Schwarzhafer ist von mir in Schweden eingeführt worden und scheint sehr beliebt zu werden. Der Hafer zeichnet sich durch ungewöhnlich breite, sehr volle, nur mit schwachen Spelzenspitzen versehene Körner aus. Gewicht der Aussenkörner 33—36 g. Ihr Kerngehalt 77—78 %. Der Hafer wird also im hohen Kerngehalt von fast keinem anderen Hafer übertroffen. Zwischenkörner sind nicht stets vorkommend. Die Spelzen lösen sich leicht von der Frucht beim Dreschen, und der Hafer muss darum zeitig geerntet werden.

Der Coulommiers-Hafer ist eine veredelte Form des bekannten französischen Brie-Hafers. Die französischen Schwarzhafer bilden eine sehr natürliche Gruppe, die von dem nordischen Schwarzhafer wohl getrennt ist. Diese Hafer sind nämlich alle sehr kernreiche Formen, die sich in die Klasse 3 stellen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass wegen der starken Entwickelung des Fruchtkerns (der Frucht innerhalb der Spelzen) die Innenseite des Aussenkorns stets sehr konvex ist, und die Innen-

spelze breit unbedeckt liegt. Ausserdem liegt die grösste Breite des Aussenkorns weit von der Spitze des Seitenstiels ab. während bei manchen anderen Schwarzhafern das Korn gerade in der Nähe der Seitenstielspitze seine grösste Breite hat. Unter diesen französischen Hafern besitzen der Brie-Hafer und Avoine hâtive d'Etampes dieselbe breite, kurze, etwas flach gedrückte Körnerform bei den Aussenkörnern wie der Coulommiers-Hafer. Avoine Joanette hat mehr längliche Aussenkörner, ist aber doch beinahe ebenso kernreich (75-76 %) und gehört zu dieser Abteilung. Avoine grise de Beauce gehört auch hieher, die Körner sind jedoch nicht schwarz sondern grau gefärbt. Avoine noire d'Orient und Avoine grise de Houdan sind mehr kleinkörnige, nahestehende Varietäten.

Abteil. c) Grosskörnige kernreiche Hafer.

Zu dieser Abteilung gehören die hübschen grosskörnigen Winterhafer, die in Frankreich und England kultiviert werden, so ein Avoine grise d'hiver aus Paris, und ein Winter-Oat von Oakshort & Co., Reading. Ein blauer gegrannter Winterhafer aus Hohenheim bezogen, war auch hier zu stellen. Wenn dieser Hafer in Deutschland kultiviert wird, ist mir nicht bekannt. Alle diese Hafersorten zeigen eine hellgraue Körnerfarbe. Kerngehalt der Aussenkörner 75-78 %. Die englische Form war mit einer ähnlichen, aber kleinkörnigeren Varietät vermischt... Ein schwarzer dreikörniger Hafer von Vilmorin-Andrieux-Paris mit sehr langen Aussenkörnern und ungewöhnlich zahlreichen Zwischenkörnern gehört vielleicht auch in diese Abteilung.

#### Klasse 4.

Zweikörnige Hafer, zahlreiche einkörnige Ährchen zeigend. In den Haferwaaren viele Einzelkörner, fast nimmer ein Zwischenkorn. Kerngehalt gewöhnlich ein mittlerer.

Die Hafer dieser Klasse zeigen noch seltener, als die der vorigen, drei Klassen irgend eine mehr kennzeichnende Körnerform. Da der Kerngehalt gewöhnlich ein mittlerer ist, und eine scharfe Grenze zwischen den Klassen 2 und 4 nicht existiert, so stellen sich viele Haferformen, besonders der Fahnenhafer, auf die Grenze zwischen den beiden Klassen. Ich habe die Grenze so gewählt, dass die Varietäten, die auf 100 Aussenkörner in Mittel mehr als 15 Einzelkörner zeigen, zu der Klasse 4 gestellt werden.

Unter den nordischen Hafern dieser Klasse besitzen fast alle schwarzgefärbte Körner. Grosskörnige Varietäten fehlen hier.

Abteil a) Kleinkörnige Hafer. Gewicht der Aussenkörner 25-31 g.

### 16. Schwarzer kleinkörniger Hafer aus Gefle.

Dieser Hafer scheint nur in der schwedischen Provinz Gestrikland bei der Stadt Gefle in Kultur zu sein, und ist er beinahe stets mit dem oben beschriebenen Spelzenhafer Gefle's vermischt. Der Hafer zeichnet sich von den anderen Schwarzhafern Nordens durch die Korngrösse aus, die sogar ein wenig kleiner ist, als die des fennischen Schwarzhafers. Von diesem Hafer unterscheidet er sich leicht durch die kürzere, breitere Form der Aussenkörner, durch die grössere Zahl der Einzelkörner und den Mangel an Zwischenkörnern. Aussenkörner 26—30 g.

Dieser Hafer hat zwei Formen mit sehr verschiedenem Aussehen der Körner. Die eine zeigt mehr dünne Aussenkörner mit ebener oder vertiefter Innenseite und einen Kerngehalt von etwa 68 %, die andere hat kurze, volle Körner mit gewölbter Innenseite und einem Kerngehalt von 74—75 %. Die Formen finden sich stets zusammen und scheinen ineinander übergehen.

Abteil. b) Mittelkörnige Hafer. Gewicht von 1000 Aussenkörnern 32-38 g.

### 17. Gewöhnlicher Schwedischer Schwarzhafer.

Dieser Hafer ist die in dem östlichen Schweden vorherrschende Haferform. Er wird durch ganz Smaland, Östergötland und alle Provinzen um den See Mälaren bis nach Gefle als Haupthafer kultiviert. Weiter nach Norden in den Distrikten des nordischen Weisshafers findet man ihn auch gewöhnlich. Seltener ist sein Anbau in den westlichen Provinzen.

Der Hafer ist ein hübscher Schwarzhafer, gewöhnlich von tief braunschwarzer Farbe und hellen, oft beinabe weissen Körnerspitzen. Das Gewicht der Aussenkörner wechselt zwischen 32 und 37 g, steigt sogar oft zu 38 oder sinkt bis zu 30 g. Kerngehalt der Aussenkörner gewöhnlich 70-72 % steigt, jedoch bisweilen bis zu 73 und 74 %. Einzelkörner befinden sich stets zahlreich in den Waaren und zwar 20-50 % der Zahl der Aussenkörner. Die Aussen- und Einzelkörner besitzen an der Basis Haarbündel, die sich auch in den Haferwaaren an vielen Körnern erkennen lassen.

Dieser Hafer ist keine reingezüchtete Varietät, die Körnerformen sind daher ziemlich veränderlich. Kennzeichnend ist jedoch die ausgesprochene Neigung der Körner, bei schwacher Ernährung spitzkornähnliche Formen anzunehman; d. i. die Körner werden kürzer, die Ränder der äusseren Spelze fallen zusammen in der Körnerspitze, und die grösse Dicke und Breite des Korns liegt nahe der Körnerbasis unter der Spitze des Seitenstiels, alles Kennzeichen, wodurch der Hafer sich von den französischen Schwarzhafern scharf unterscheidet. Bei guter Ernährung werden die Körner mehr voll und kernreich und verlieren den spitzkornähnlichen Typus.

Man kann bei dem Hafer zwei getrennte Formen unterscheiden. Die eine, in der Ebene Östergöthlands gewöhnlich kultivierte, besitzt längere Körnerformen und geringere Zahl der Einzelkörner. - Die andere Form hat kürzere, oft recht volle Aussenkörner und zahlreiche Einzelkörner. Er wird vorwiegend in den Waldgegenden kultiviert. Sein Haupttypus ist der Wisingsöhafer, der auf der Insel Wisingsö dem See Wettern gezogen wird, und wegen seiner 'hübschen, rein schwarzen Farbe, als Saathafer viel Verbreitung findet.

Unter dem Namen Schwarzer Canadahafer ist eine dem gewöhnlichen Schwarzhafer sehr ähnliche Haferform durch KYLBERG in Schweden verbreitet worden, die sich nur durch die russschwarze Farbe der Körner auszeichnet, welches Kennzeichen jedoch eine sichere Unterscheidung von gewöhnlichen, gern tiefschwarzen Schwarzhafer nicht erlaubt. Der Kerngehalt dieses Hafers ist gewöhnlich etwa 70 %.

#### 18. Schwarzer Tartarischer Fahnenhafer.

Hat sich in Schweden durch das ganze Gebiet des schwarzen Rispenhafers verbreitet, und in einigen Gegenden, wie bei Kalmar, den letzteren beinahe völlig verdrängt. Nach Norden folgt er dem schwarzen Rispenhafer durch die Weisshafer-Distrikte, und findet man ihn auch vielfach kultiviert in Finnland. Dieser Hafer ist vielleicht der ergiebigste der nordischen Varietäten; die Körner sind jedoch ziemlich kernarm und spelzenreich.

In den Körnerformen unterscheidet sich der Hafer nur unbedeutend von dem obengenannten Schwarzhafer. Der Fahnenhafer hat jedoch gewöhnlich eine hellere, braune Körnerfarbe, als der gewöhnliche schwedische Schwarzhafer; in Moorboden und bei schwacher Phosphorsäure-Zufuhr wird er jedoch ebenso schwarz, wie der Rispenhafer. Haarbündel bei der Körnerbasis findet man fast niemals. Wenn also in den Waaren des Hafers solche Haarbündel vorkommen, so ist der Hafer sicher mit Rispenhafer verunreinigt worden. Andere Mittel, die beiden Hafer in Mischwaren sicher zu erkennen, sind mir nicht bekannt.

Wie bei dem gewöhnlichen schwedischen Schwarzhafer sind auch hier die Körnerformen veränderlich. Die kürzeren werden leicht spitzkornartig ausgebildet. Bei guter Ernährung werden die längeren Körner vorherrschend, und nur diese nehmen eine volle Form an. Die Aussenkörner zeigen das Gewicht von 33-37, bisweilen 38 und 39 g. Der Kerngehalt beträgt 69-72  $^{0}/_{0}$ ; in den nördlichen Gegenden Schwedens sogar 73 und 74  $^{0}/_{0}$ .

Die mir bekannten ausländischen Hafer dieser Klasse gehören sowohl den Weisshafern, wie den Schwarzhafern an.

Weisse Rispenhafer dieser Klasse sind mir nur aus dem Österreich-Ungarischen Staate bekannt. So gehören hierher Proben von "Mährischem Gebirgshafer" und "weissem Gebirgshafer," die ich durch die Samenkontrolstation in Wien bekommen habe. Diese zwei Hafer waren kleinkörnig. Mittelkörnige waren ein Frühjahrshafer und ein prima Übermittelhafer aus derselben Quelle. Grosskörnige waren ein Zwittauer Gebirgshafer wie ein weisser Gebirgshafer aus der Firma Wischnitzky-Clausen in Wien; letztere

Varietät auch von der Samenkultur-Station Graf Attems bei Graz bezogen.

Weisse Fahnenhafer dieser Klasse sind die zwei kleinkörnigen Avoine blanche de Hongrie und Avoine prolifique de Califórnie blanche, beide von VILMORIN-ANDRIEUX in Paris bezogen. Mittelkörnige waren Proben von Canadischem Fahnenhafer aus Berlin und weissem Tartarischem Fahnenhafer von deutschen und englischen Firmen. Grosskörnige Fahnenhafer sind mir nicht bekannt.

Schwarze Fahnenhafer aus fremden Quellen, aber zu dieser Klasse gehörig, waren die folgenden: Californischer Prolifichafer von Chrestensen-Erfurt und Beseler-Anderbeck bezogen; Avoine Prunier aus Paris; ein Black Devon aus England und ein Nubischer Hafer von Heine-Emersleben; alle von mittlerer Grösse der Körner.

Beinahe alle diese fremden Varietäten besassen einen mittleren Kerngehalt. Nur die zwei mittelkörnigen weissen Fahnenhafer waren bisweilen so kernreich, dass sie sich auf die Grenze der kernreicheren Hafer stellten.

### Klasse 5. Spitzkornhafer.

Die Spitzkornhafer bilden eine scharf gekennzeichnete Klasse, die meist im östlichen Europa ihre Heimat haben. Ich habe dieselben in zahlreichen Proben aus Russland, Finland und Österreich bezogen; einzelne Proben auch aus Schlesien, Böhmen und dem Fichtelgebirge.

Diese Hafer zeichnen sich durch die sehr kräftig gebaute Kornspitze aus. Das Aussenkorn hat gewöhnlich seine grösste Breite und Dicke am Ende des Seitenstiels. Von da aus werden die Körner rasch dünner. Die Ränder der Aussenspelze fallen zusammen, werden eingerollt und bilden dadurch die kennzeichnende steife Kornspitze. Die Innenspelze wird dabei von den Rändern der Aussenspelze so stark bedeckt, dass nur bei dem Ende des Seitenstiels ein wenig davon sichtbar wird.

Die Einzelkörner haben dieselbe Ausbildung, doch wird bei denselben durch das Häutchen des Seitenstiels die Innenspelze ganz vollständig bedeckt. Ich nenne solche Körner, die die Innenspelze nicht zeigen, "geschlossene Körner." Die typischen Aussenkörner des Spitzkornhafers sind "nur wenig offen." Diese Körnerformen der Aussen- und Einzelkörner sind so eigentümlich, dass eine Verunreinigung durch Spitzkornhafer in anderen Varietäten sich ohne Schwierigkeit erkennen lässt.

Durch die starke Ausbildung der Aussenspelze werden die typischen Spitzkornhafer sehr dickschalig. Der Kerngehalt der Aussenkörner beträgt bei diesen 65—70, gewöhnlich 67—69  $^{\circ}/_{\circ}$ ; bei den Einzelkörnern 68—72  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Unter verschiedenen Verhältnissen kann bei den Spitz-kornhafern der Kern sich stärker entwickeln. Die Ränder der Aussenspelze trennen sich mehr, und die Innenspelze wird mehr sichtbar. Ebenso öffnen sich die Einzelkörner und zeigen die Innenspelze. Diese offeneren Kornformen gehören jedoch dem Spitzkorn-Typus, so lange die Ränder der Aussenspelze in der Kornspitze fortwährend zusammenfallen. Der Kerngehalt beträgt bei solchen Körnern 71—73 % bei den Aussenkörnern, 73—74 % bei den Einzelkörnern.

Wenn sich ebenfalls die Spitze öffnet, so nimmt zu gleicher Zeit die Innenspelze gewöhnlich eine konvexe Form an. Die grösste Dicke des Kerns liegt nicht mehr unter dem Ende des Seitenstiels, sondern weit höher, und der Hafer geht jetzt nach der Klasse der Vollhafer über. Die von dem Spitzkormtypus entstehenden Vollhafer zeigen in den schlechter genährten Körnern die Spitzenkernform fortwährend unverändert und zeugen dadurch von ihrem Ursprunge.

Der Kerngehalt solcher Formen beträgt gewöhnlich 74 bis 75% in den Aussen- und Einzelkörnern.

Die Einzelkörner sind bei den Spitzkornhafer die vorherrschende Körnerform. Nur selten finden sich Aussenkörner in grösserer Anzahl vor. Bisweilen können diese sogar vollständig fehlen.

Die Korngrösse ist sehr wechselnd nach den Abstammungs-Orten. Das mittlere Korngewicht der Aussenkörner ist 36 bis 37 g; man findet jedoch Gewichte sowohl von 30 g wie von 40—41, ja 45 g. Das Gewicht der Einzelkörner beträgt 4 bis 6 g weniger.

### 19. Russischer Spitzkornhafer.

Der gewöhnliche russische Spitzkornhafer ist, nach den 26 Proben zu urteilen, die ich aus dem inneren Russland bekommen habe, ein typischer Spitzkornhafer mittlerer Korngrösse.

Einzelkörner sind bei denselben stets die vorherrschenden in den Waren. Das Gewicht der Aussenkörner beträgt 34-38 g. das der Einzelkörner 26-32 g. Grosskörnigere Formen findet man jedoch ebenfalls. Der Hafer ist nur sehr selten rein, sondern beinahe stets mit russischem Gelbhafer, bisweilen auch mit anderen Varietäten stark vermischt. Der russische Exporthafer ist darum stets eine Mischung dieser beiden Hauptvarietäten Russlands. Durch diese konstante Beimischung von Gelbhafer ist der russische Ursprung eines Spitzkornhafers leicht zu erkennen.

Ein ähnlicher Spitzkornhafer hat recht grosse Verbreitung gehabt in den südschwedischen Provinzen Westergötland und Småland. Er ist jetzt hier nicht mit Gelbhafer sondern stets mit dem nordischen Weisshafer vermischt.

Bei sowohl dem russischen wie dem südschwedischen Spitzkornhafer scheinen die mehr geschlossenen Körnerformen die gewöhnlicheren zu sein.

#### **20**. Norrländischer Spitzkornhafer.

In dem nördlicheren Teile Schwedens - Norrland - findet man Spitzkornhafer nicht selten kultiviert.

Er wird hier gewöhnlich grosskörniger und kernreicher. als die Spitzkornhafer südlicheren Ursprunges; auch nehmen die Körner gern die mehr offene Form an. Das Gewicht der Aussenkörner steigt zu 39-40 g und der Kerngehalt zu 70-74, ja 76%. Ähnliche Formen kommen auch in Russland vor; sie bilden den Übergang zu dem Vollhafer Finnlands. Durch den oft eingemischten Gelbhafer, welcher in Schweden sonst nicht kultiviert wird, zeigt sich die Herkunft des norrländischen Spitzkornhafers aus Russland.

In den mittleren Teilen Europas findet man Spitzkornformen ebenfalls vielfach kultiviert. So waren ein Sibirischer Hafer und ein Pedigree Hafer von St. Peter iu Stevermark Spitzkornformen. Ebenso ein Zwettler Hafer, ein Duppauer Hafer, ein Böhmischer Hafer, ein Zwittauer Hafer und ein Hopetown Hafer (letzter mit Vollhafer vermischt) durch die Samenkontrollstation in Wien be-Alle diesen Sorten waren mittlerer Korngrösse und viele derselben waren mit Weisshafer der 4. Klasse stark vermischt. Ein Rüstelhafer und ein Landhafer, ebenfalls aus Wien, waren grosskörnig und zeigten Übergänge nach den Kornformen der folgenden Klasse.

Ferner gehören zu den Spitzkornhafern ein Simoratzer Hafer aus Schlesien, durch Metz Co. in Berlin bezogen, ein Rhönhafer von Herrn O. Beselen-Anderbach, ein Finnländischer Hafer aus dem Niederlande, ein Fichtelgebirgs Hafer von Neuhof-Heldburg und ein Duppauer Hafer von Heine-Emersleben.

Ein schwarzer Spitzkornhafer kommt in Steiermark unter dem Namen schwarzer Steyrischer Hafer kultiviert vor. Ein schwarzer Triumphhafer aus der S. K. St. in Wien stimmte damit völlig überein. Das Gewicht der Aussenkörner war bei diesen Hafern 30—32 g, der Reingehalt 66—69%.

Zwischen den Spitzkorn- und Kurzkornformen, von dem Haupttypus der beiden jedoch verschieden, steht ein interessanter großkörniger Schwarzhafer, der Belgische Winterhafer (von Vilmorin-Andrieux in Paris), dessen Körner, obschon von sehr dickspelzigem Aussehen jedoch den hohen Kerngehalt von 75—76% zeigen (83% bei den Innenkörnern). Das Korngewicht war 40 g bei den Aussenkörnern, 35 bei den Einzelkörnern. Letztere vorherrschend an Zahl und meistens geschlossen.

#### Klasse 6. Kurzkornhafer.

In diese Klasse stelle ich die an Einzelkörnern reichere Hafer, welche weder zu den Spitzkornhafern noch zu den Vollhafern oder zu den Gerstenhafern gezählt werden können. Die Aussenkörner besitzen eine offene, nicht aber wie, bei den Vollhafern, konvexe Innenseite. Die Körnerspitzen sind wenn nicht kurz, so doch schwächer, als bei den Spitzkornhafern. Die Einzelkörner sind ganz oder fast geschlossen, an Zahl nicht so vorherrschend, wie bei dem Gerstenhafer, dessen kurze, gedrungene Körnerform sie nicht besitzen.

Die Hafer dieser Klasse besitzen keine so eigenthümliche Körnerform, wie die der drei anderen Klassen der Gruppe C. Da die Körnerform jedoch stets ziemlich kurz ist, habe ich in Ermangelung eines besseren Namens der Klasse den Namen Kurzkornhafer gegeben. Manche der hieher gehörigen Hafer stehen den Vollhafern nahe und gehen wahrscheinlich bei besserer Ernährung in Vollhafer über. Andere Formen scheinen aus den Spitzkornhafern entstanden zu sein; wieder andere erinnern in den Körnerformen an die Gerstenhafer. Schwarzhafer kommen in dieser Klasse nicht vor.

Den Vollhafern nahe stehen die folgenden Haferformen.

#### 21. Hallett's Canadahafer. 22. Der Sheriffhafer.

Einander ähnliche Formen, von denen die erste eine gewisse Verbreitung in der schwedischen Provinz Gestrikland gefunden hat. Der Sherifhafer wieder ist durch Kylberg im südlicheren Schweden eingeführt; scheint sich aber nur wenig verbreitet zu haben. Beide Hafersorten sind kleinkörnig. Das Gewicht von 1000 Aussenkörnern beträgt gewöhnlich nur 27 bis 30 g, das der Einzelkörner 22-28 g. Kerngehalt der Aussenkörner 70—74°/<sub>0</sub>. Von den englischen Proben des Canadahafers Hallett's, die ich gesehen habe, gehörten einige zu den Vollhafern.

In einigen durch die S.-K.-St. in Wien eingesandten Haferproben aus Österreich fanden sich Formen, die die Kennzeichen der Kurzkornhafer zeigten. Einige derselben schienen mit dem Spitzkornhafer verwandt zu sein. Die meisten dieser Hafer waren mit anderen Hafern Österreichs stark vermischt. waren bezeichnet als Russischer Hafer, Rustelhafer, Böhmischer Hafer, Landhafer, Prima Übermittelhafer.

Folgende Hafer erinnern in den Körnerformen an die Gerstenhafer, dessen volle, kräftig gebaute Körnergestalt sie jedoch nicht besitzen.

Der Triumphhafer zeichnet sich durch breite, kurze, in den Spitzen breit offene und auf der Innenseite meistens rinnenförmig vertiefte Aussenkörner, wie durch die meist geschlossenen nicht sehr zahlreichen Einzelkörner aus. Bei schlechter Witterung in der Reifezeit bildet der Hafer gern zahlreiche halbtaube s. g. Doppelkörner. Er ist kleinkörnig und kernarm. Gewicht der Aussenkörner 28-34 g. Kerngehalt 67-70%. Er ist ein Bastard, dessen Körnerform nicht ganz konstant geworden ist. In reicher Erde kultiviert geht er leicht in allerlei andere Formen über, und ist dann nicht mehr als Triumphhafer zu erkennen.

Der weisse Fahnenhafer Eriksson's besitzt ganz die Körnerformen, Körnergrösse und Korngehalt des typischen Triumphhafers, wie ebenso dessen Neigung, s. g. Doppelkörner reichlich zu bilden. Die nahe Verwandtschaft der beiden Hafer, von denen der eine ein Fahnenhafer, der andere ein Rispenhafer ist, zeigt sich auch darin, dass bei manchem Triumphhafer die jungen Rispen die Form der Fahnenhafer-Rispen zeigen, um später die Gestalt des Rispenhafers anzunehmen. Bei anderen Triumphhafern, die schon von Anfang der Blüte den Rispenhafertypus zeigten, fand ich einzelne Pflanzen von konstantem Fahnenhafertypus, die wegen der Körnerform mit dem Fahnenhafer Eriksson's identificiert werden müssen. Wahrscheinlich ist der Fahnenhafer Eriksson's eine aus dem stark veränderlichem Triumphhafer durch Auswahl fixierte Form.

#### Klasse 7. Gersten-Hafer.

Der Gerstenhafer ist die am leichtesten zu erkennende Haferform. Die grossen, kurzen, etwas plumpen Körner sind so kennzeichnend, dass eine Einmischung von Gerstenhafern in anderen Haferwaaren ohne Schwierigkeit zu erkennen ist.

Wie bei den Spitzkornhafern ist hier die Aussenspelze sehr stark entwickelt; sie hüllt das Korn beinahe vollständig ein. Die Einzelkörner sind gewöhnlich ganz oder fast geschlossen. Bei den Aussenkörnern lassen die Ränder der Aussenspelze nur einen schmalen, gern rinnenförmig vertieften Teil der Innenspelze unbedeckt. Diese Ränder fallen nicht zusammen in der Kornspitze, wie bei den Spitzkornhafer, weshalb die steife Kornspitze hier fehlt. Die Einzelkörner sind gewöhnlich ganz geschlossen (zeigen nicht die Innenspelze) und besitzen dieselbe kurze, gedrungene Form mit nur schwacher Spelzenpitze, wie die Aussenkörner. Die Einzelkörner sind hier so vorherrschend, dass die Aussenkörner bisweilen ganz fehlen können.

Die Körnerformen des Gerstenhafers sind nicht ganz konstant. Für den westeuropäischen Gerstenhafer ist eine etwas längliche Form mit spitzen Einzelkörnern die gewöhnlichere. Die Länge der Spelzenspitze vom Ende des Fruchtkorns jedoch nur 2—3 mm. Diese Form besitzt die typischen Kennzeichen des Gerstenhafers.

Nach dem Norden Europas (und wie es scheint auch in Gebirgsgegenden) verändert sich diese Form allmählich. Die

Körner werden kürzer und mehr rund. Die Einzelkörner sind nicht mehr spitz, fangen an sich zu öffnen und zeigen mehr oder weniger die Innenspelze. Die Aussenkörner zeigen ein volleres Aussehen, und die rinnenförmige Vertiefung der Innenseite verschwindet. Diese Form ist als ein Übergang zu den kurzkörnigen Vollhafern (Potatoehafern) anzusehen. Sehr gewöhnlich findet man in den nordischen Gerstenhaferwaren die beiden Formen vermischt.

### 23. Typischer Gerstenhafer.

Gerstenhaferformen finden verbreitete Verwendung Schweden. Wegen der frühen Reifezeit der meisten Sorten ist der Hafer in den inneren höher gelegenen und den nördlicheren Teilen allgemein, in Norwegen noch allgemeiner in Kultur. Die Saatwaren werden unter dem Namen Neuzeeländer Hafer, weisser Canadahafer1) und Potatoehafer2) verkauft. In Norwegen giebt man ihm verschiedene Namen, so z. B. Emdener, Neuzeeländer, Braunschweiger, Canada- und Kamtschatka-Hafer. Diese fünf Sorten lassen sich weder in den Körnerformen, noch durch andere äussere Kennzeichen unterscheiden. Gewöhnlich findet man die beiden oben genannten Körnerformen des Gerstenhafers gleichzeitig vorhanden bei den schwedischen wie bei den norwegischen Die typische Form ist jedoch die vor-Gerstenhafersorten. herrschende, besonders bei den "Emdener Hafer" genannten Hafern.

Dieselbe typische Körnerform in reinem oder beinahe reinem Zustande zeigen viele Gerstenhafer Westeuropas, so Oakshott's Victoria und Oakshott's Race-Horse Hafer, so ein Welcome Hafer, ein Flying Scotchman, ein Early Blossom, ein Gröninger Hafer, ein amerikanischer Hafer, ein Renzen Hafer, die letzten drei aus dem Niederlande bezogen.

Die meisten englischen Gerstenhafer, von denen ich Proben bekommen habe, waren mittlerer Korngrösse; Gewicht der Einzelkörner etwa 36 g; der Aussenkörner etwa 38 g. Die schwedischen Gerstenhafer sind meistens grosskörniger: Einzelkörner 34—39 g, Aussenkörner 40—47 g. In Norwegen werden die

<sup>1)</sup> Nicht mit HALLETT's Canadahafer zu verwechseln.

<sup>2)</sup> Der wirkliche Potatoehafer gehört der Klasse des Vollhafers.

Gerstenhafer sogar sehr grosskörnig mit einem Gewicht der Einzelkörner von 38-48 g und der Aussenkörner von 45-51 g.

Der Kerngehalt ist nicht so stark veränderlich, beträgt bei den Einzelkörnern mehrerer englischen Formen 67—69%, 70—72 bei den nordischen Formen.

Verschiedene Gerstenhafer aus Österreich stimmen in der Ausbildung der Körner mit den schwedischen sehr nahe überein. So z. B. ein Canada Hafer von St. Peter bei Graz, ein Steyrischer Hafer von Herrn Fellman-Graz, ein Hubersdorfer Imperialhafer und ein Hubersdorfer Gerstenhafer aus Wien. Eine Anzahl aus Deutschland bekommene Haferproben, von Canadahafer, von Canadischem Prolifichafer, von Prolific-Riesenhafer, Willkommenhafer und Paragonhafer gehörten ebenfalls zu den Gerstenhafern.

#### 24. Mora-Gerstenhafer.

Die mehr offene Form des Gerstenhafers fand sich rein in einigen Haferproben aus dem Kirchspiel Mora in der schwedischen Provinz Dalarne. Später habe ich dieselbe aus mehreren anderen Orten derselben Provinz, sowie aus Wiborg in Finnland, rein bekommen. In Dalarne wurde der Hafer Neu-Zeeländer Hafer genannt; in Finnland Australischer Hafer. Der Hafer ist grosskörnig, das Gewicht der Einzelkörner 38 bis 41 g, der meist seltenen Aussenkörner 43—49 g. Kerngehalt 72—74 %, d. h. höher als bei den gewöhnlichen Gerstenhafern.

#### Klasse 8. Voll-Hafer.

An Einzelkörnern reiche Hafer, bei denen wegen der starken Entwickelung des Fruchtkerns die Innenspelze zum grossen Teil freiliegt und eine stark gewölbte Form annimmt.

Die Vollhafer teilen sich in drei Gruppen ein: A. die den Spitzkornhafern entsprechenden Vollhafer; B. die bei schwacher Entwickelung der Körner in Kurzkornhafer übergehenden Vollhafer, und C. die den Gerstenhafern entsprechenden Potatoehafer.

### A. Spitzkornhafern entsprechende Vollhafer.

### 25. Wiborgs Sibirischer Hafer.

In der Gegend von Wiborg in Finnland wird unter dem Namen Sibirischer Hafer eine Vollhaferform allgemein kultiviert, welcher unzweiselhaft aus dem Spitzkornhaser entstanden ist, denn alle schlecht entwickelten Körner besitzen genau die Form des Spitzkornhasers. Die Körner sind langgestreckt, gespitzt und von voller kernreicher Gestalt. Die Einzelkörner zeigen das Gewicht von 32—37 g. Die meistens nur in geringer Zahl vorkommenden Aussenkörner wiegen 39—43 g. Der Kerngehalt der ersteren beträgt 73—76%, der letzteren 71—73%. Der Haser ist selten rein, sondern meistens mit Gelbhaser, Spitzkornhaser und anderen Formen vermischt. Wahrscheinlich hat derselbe auch in Russland Verbreitung.

### B. Den Kurzkornhafern entsprechende Vollhafer.

Die meisten Vollhafer zeigen gar keine Neigung, bei schwacher Entwickelung der Körner in Spitzkornhafer überzugehen, sondern nehmen dann die Kennzeichen des Kurzkornhafers an. Diese eigentlichen Vollhafer kommen nicht in Schweden, Norwegen oder Finnland kultiviert vor. Im mittlerem Europa findet man ihn dagegen unter vielerlei Namen.

So gehören hierher viele "Sibirische Hafer", die von dem Sibirischen Hafer Wiborgs ganz verschieden sind, z. B. eine Avoine de Sibirie von Vilmorin-Andrieux bezogen, ein Sibirischer Hafer von Beseler-Anderbeck, ein Sibirischer regenerierter Hafer von Wischnegratzky-Clauser aus Wien. Diese Hafer waren reicher an Aussenkörnern, als der Sibirische Hafer Wiborgs. Die Körner waren klein. Aussenkörner 31 bis 33 g, der Einzelkörner 25—28 g. Der Kerngehalt war jedoch recht hoch: 72—75%.

Mit diesen Hafern etwa gleich ausgebildet ist der Hopetownhafer, welcher sogar 76 und 77% Kerngehalt zeigen kann. Ferner gehörten hierher ein Victoriahafer Oakshott's und ein Prima Übermittelhafer aus Wien, beide jedoch in den Proben, die ich bekommee habe, sehr unreine Formen.

Ähnliche Vollhafer, doch meistens von etwas kürzeren Körnerformen, kommen nicht selten als Verunreinigungen in gewissen Weisshafern Schwedens vor. Aus einem solchen Weisshafer, der lange Zeit in Moorerde kultiviert war, habe ich einen durch sehr kernreiche Körner (Kerngehalt der Aussenkörner 75%, der Einzelkörner 77%) ausgezeichneten Wissefjerda-Vollhafer rein kultiviert, welcher hoffentlich Bedeutung für Moorerdekulturen bekommen wird.

Da sonst alle Vollhafer wie auch die Gersten- und Kurzkornhafer nur weisse Körnerfarbe besitzen, so war es von Intresse, einen tiefgelb gefärbten Vollhafer durch die S.-K.-St. in Wien zu bekommen. Der Name dieses Hafers war Steyrischer Gerstenhafer aus Krummbach. Der Hafer war sehr kleinkörnig. Das Gewicht der Aussenkörner war 29 g, das der Einzelkörner 25 g. Der Kerngehalt war 75%.

#### C. Den Gerstenhafern entsprechende Vollhafer.

Diese Vollhafer, die Potatoehafer oder Kartoffelhafer, besitzen die breitesten und kürzesten Körnerformen der Vollhafer. Die Körner sind hier ebenso kurzer, gedrungener Gestalt, wie bei den Gerstenhafern, mit welcher die Potatoehafer nahe verwandt sind. Die Aussenkörner zeigen nicht immer den Vollhafertypus genau, denn die Innenseite ist nicht stets konvex, und die Ränder der Aussenspelze nähern sich gern stark in der Körnerspitze, wodurch die Hafer sich dem Kurzkorntypus nähern. Ebenso oft sind jedoch die Körner auch stark konvex und zeigen völlig die Vollhaferform.

Der Potatoehafer kommt nicht als Kulturhafer in Schweden vor, findet sich jedoch oft als Einmischung in dem nordischen Weisshafer, wie in den Gerstenhafern. In Norwegen und Finnland ist der Hafer dagegen in Kultur.

### 26. Kleinkörniger Potatoehafer.

Der fennische Potatoehafer ist eine kleinkörnige Form. Die Aussenkörner zeigen das Gewicht von 33—35 g, die Einzelkörner 24—29 g. Der Kerngehalt der Aussenkörner beträgt 72—75 %, der Einzelkörner 75—77 %. Wird in der Umgegend von Wiborg kultiviert.

In der Gegend von Gefle in Schweden findet man einen ganz ähnlichen Hafer als gewöhnlichen Bestandteil in dem weissen Landhafer.

Kleinkörnig waren übrigens viele Proben englischer Vollhafer, die die Körnerform des Potatoehafers besassen. So ein Early Blossom, ein Early Yellow, ein Early Houghton, verschiedene Proben englischen Potatoehafers, wie auch ein Avoine Pedigree Canadian Hallet's von VILMORIN-ANDRIEUX bezogen. Der Kerngehalt dieser und der schwedischen

Proben waren meistens etwas höher, als bei dem fennischen Potatoehafer.

#### 27. Norwegischer Potatoehafer.

Die schönste Entwickelung findet der Potatoehafer in Norwegen. Ganz wie der Gerstenhafer und der nordische Weisshafer wird er hier grosskörniger, als in anderen Gegenden, und zeigt sehr volle, kernreiche Körnerformen. Das Gewicht der Aussenkörner steigt hier zu 36—44 g, der Einzelkörner zu 31—49 g. Der Kerngehalt wird 74—77 % bei den Aussenkörnern, 77—79 % bei den Einzelkörnern. Dieser Hafer gehört also zu den kernreichsten Hafervarietäten und stellt sich an die Seite der kernreichen, französischen Schwarzhafer und der grauen Winterhafer. Er scheint besonders bei Trondhjem verbreitet zu sein und wird teils für sich, teils mit dem grosskörnigen Gerstenhafer dieser Gegenden vermischt kultiviert. Er scheint aus kleinkörnigeren englischen Saatwaaren entstanden zu sein.

# 6. Verbreitung der wichtigsten nordischen Hafervarietäten.

Da ich jetzt die Beschreibung der nordischen Hafervarietäten beendigt habe, will ich hier, was oben über die Verbreitung der wichtigsten Varietäten mitgeteilt worden ist, kürzlich zusammenfassen.

In ganz Norwegen ist der nordische Weisshafer die vorherrschende Form. Mit ihm zusammen werden Gerstenhafer sehr allgemein kultiviert. Der Potatoehafer behält den dritten Platz unter den norwegischen Kulturhafern. Alle diese Hafer sind Weisshafer und grosskörniger, als die entsprechenden Hafer in den Nachbarländern.

In Dänemark ist der Probsteierhafer über das ganze Land der alleinige Kulturhafer, und die älteren Haferformen scheinen von demselben jetztmehr ganz verdrängt zu sein.

Schweden kann man in zwei Hafer-Distrikte einteilen, den Distrikt des Weisshafers und den des Schwarzhafers. Der Schwarzhafer-Distrikt nimmt die Ostseite des südlichen Schwedens und die Provinzen um den Mälar-See ein. Der Weisshafer-Distrikt fasst das Südende Schwedens und die Westseite ein, biegt sich dann nach der Ostküste hinüber und fasst das Ge-

biet zwischen Gefle und Sundswall ein. Nördlich von Sundswall und in Jemtland wird der Hafer nicht in jedem Jahre reif, und einheimische Hafervarietäten sind dort kaum zu finden, obschon der Hafer bis nach Tornea kultiviert wird.

In dem Weisshaferdistrikt war früher der nordische Weisshafer vorherrschend, hier und da mit Spelzenhafer und Spitzkornhafer vermischt. Jetzt wird er immer mehr verdrängt durch den von Süden kommenden Probsteierhafer, welcher in den südlicheren Provinzen jetzt mehr der vorherrschende ist. Weiter nach Norden in Wermland, Dalarne und Helsingland werden neben dem herrschenden nordischen Weisshafer auch frühreifende Gerstenhafer allgemein kultiviert.

In dem Schwarzhafer-Distrikt ist die von mir Schwedischer Schwarzhafer genannte Hafervarietät die vorherrschende. Doch ist überall und besonders im Süden der schwarze Fahnenhafer allgemein verbreitet. Auf der Kalkinsel Öland findet sich ein besonderer brauner Spelzenhafer.

In fast ganz Finnland ist der fennische Schwarzhafer in Kultur. Im Norden gesellt sich dazu ein besonderer nordfennischer Schwarzhafer. Im Südosten stellen sich wieder Weisshafer ein, und zwar eine Mischung eigentümlicher Varietäten, von welchen der fennische Vollhafer, der fennische Gelbhafer, der kleinkörnige Potatoehafer und der russische Fahnenhafer hier zu nennen sind. Welche Verbreitung diese Hafer in den Nachbargegenden Russlands haben, ist mir nicht bekannt.

In den Ostsee-Provinzen, in Gross-Russland und West-Russland ist der allgemein kultivierte und nach dem Auslande exportierte Hafer ein Mischhafer, hauptsächlich aus weissem Spitzkornhafer und gelbem, russischem Hafer bestehend. Der Spitzkornhafer scheint auch durch grosse Teile der Österreich-Ungarischen Monarchie verbreitet zu sein.

Da es sich mit Schwierigkeiten verbunden zeigte, gute Abbildungen der Körnerformen der Hafervarietäten zu verschaffen und dieser Abhandlung beizufügen, so habe ich es vorgezogen, Typensammlungen, die Körnergestalten der oben beschriebenen Varietäten darstellend, herauszugeben, und stehen diese Typensammlungen zu Diensten allen, welche die nordeuropäischen Hafer näher studieren wollen.

# Über die Bedeutung von Feuchtigkeits-Bestimmungen in der Samenkontrole.

Von

#### Dr. ALBERT ATTERBERG-Kalmar.

A. Der Zusammenhang zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt und der Haltbarkeit wie der Keimfähigkeit der Saatwaren.

Bei der hiesigen Samen-Kontrol-Station wurde eine Anzahl im Jahre 1883 eingelieferter Getreideproben drei Jahre lang in Glasgefässen aufbewahrt. Beim Durchmustern der Sammlung im Jahre 1886 wurde kaum die Hälfte dieser Samen frisch befunden. Die meisten zeigten einen mehr oder weniger dumpfen oder sogar schimmeligen Geruch, oder waren sogar stark verschimmelt. Es war nicht schwierig, die Ursache dieses verschiedenen Verhältnisses der Samenproben zu erraten. Verschiedener Feuchtigkeitsgehalt von Anfang aus war natürlich die Ursache der verschiedenen Haltbarkeit, und wurde ich dadurch veranlasst Feuchtigkeitsbestimmungen mit Weizen-, Gersten- und Haferproben auszuführen. Folgende Resultate wurden erzielt.

Von den Weizen besassen 6 Proben mit 14.2-15.6 °/<sub>0</sub> Wassergehalt einen ganz frischen oder keinen ausgeprägten Geruch. Zwei Proben von 16.3-17.0 °/<sub>0</sub> waren von etwas dumpfem Geruch. Zwei Proben von 17.1-17 °/<sub>0</sub> rochen schimmelig, und eine Probe von 18.0 °/<sub>0</sub> war stark verschimmelt.

Von den Gersten waren 9 Proben von 12.4—14.4 °/<sub>0</sub> Feuchtigkeit ganz frisch, 2 Proben von 14.2—14.4 °/<sub>0</sub> nur

unbedeutend angegriffen. 9 Proben von 14.5-16.0 % besassen einen mehr oder weniger schlechten Geruch. (3 Proben von 15.4-15.6 % waren doch ganz frisch.) 5 Proben von 16.1-18.5 % rochen stark nach Schimmel, und eine Probe von 18.9 % war stark verschimmelt.

Vom Hafer waren 10 Proben von  $12.9-16.2~^{\circ}/_{\circ}$  Feuchtigkeit entweder frisch, oder der Geruch war nicht zu beanstanden. 18 Proben von  $16.2-19.4~^{\circ}/_{\circ}$  besassen einen mehr oder weniger dumpfen oder schimmeligen Geruch. 3 Proben von 17.6, 22.8 und  $32.1~^{\circ}/_{\circ}$  waren stark verschimmelt. Eine Probe von  $13~^{\circ}/_{\circ}$  zeigte jedoch ausnahmsweise dumpfen Geruch, und eine Probe von  $17~^{\circ}/_{\circ}$  keinen Geruch.

Für sichere Haltbarkeit der Weizen- und Haferwaren scheint demnach bei der hiesigen Sommertemperatur nur ein Feuchtigkeitsgehalt von  $16~^{\circ}/_{\circ}$  erlaubt zu sein. Für die Gerste scheint die Grenze noch niedriger zu liegen, vielleicht schon bei  $14~^{\circ}/_{\circ}$ .

Diese Ziffern für den Grenzgehalt haltbarer Körnerwaren an Wasser haben natürlich Gültigkeit nur, wenn die Waren über den Sommer oder in geheizten Zimmern liegen müssen. Im Winter können dieselben Waren bei bedeutend höherem Wassergehalte sich ganz frisch aufbewahren lassen.

Die gewonnenen Resultate führten mich dahin, fernere Untersuchungen über den Wassergehalt der Saatwaren anzustellen. Da bei keinem Getreide die völlige Unverdorbenheit der Körner so grosse Bedeutung hat, wie bei der Gerste, die zu Malzwaren dienen soll, so habe ich die Wassergehalte der hiesigen Malzgerstewaren näher studiert.

Obschon. in der hiesigen Gegend wenigstens die Insel Öland einen ausgezeichneten Gerstenboden besitzt und vorzügliche Malzgerste produzieren kann, wird dennoch gute Malzgerste hier nicht in jedem Jahre gewonnen. Die Zeit der Gerstenernte ist nicht selten eine Zeit reichlicher Niederschläge, und wegen der zu grossen Luftfeuchtigkeit wird dann die Gerste nicht immer in gutem, wohlgetrocknetem Zustande eingeerntet. Verschiedene Jahre liefern daher Malzgersten ganz verschiedener Güte. Im Jahre 1887 war die Witterung in der Erntezeit sehr günstig und die Qualität der Gerstenernte eine ausgezeichnete. Es war darum von grossem Interesse, den Feuchtigkeitsgehalt der Waren dieser Ernte kennen zu lernen. Die Erntezeit war

Ende Juli und Anfang August. Die Gersteproben wurden im Januar der Station eingeliefert.

Bei 27 Proben bester Gerste, die für die Ausstellung in Kopenhagen bestimmt waren, fand ich folgende Wassergehalte.

```
18.8 % bei 1 Probe
14.6—14.9 , , 2 Proben
15.8—15.9 , , 4 ,
16.0—16.9 , , 9 ,
17.1—17.7 , , 10 ,
18.0 , 1 Probe.
```

Mittlerer Gehalt der Proben 16.7 %.

Da anzunehmen ist, dass einige Proben vor der Einsendung kürzere oder längere Zeit in geheizten Zimmern aufbewahrt waren, so ist wohl die Mittelzahl 16.7 % etwas niedriger, als die Mittelzahlen der Praxis in diesem Jahre. Und da von den 27 Proben 10 Wassergehalte von 17.1—17.7 % zeigten, so ist wohl als sicher anzunehmen, dass Gerstewaren, die während der Aufbewahrung im Herbste und im Winter Wassergehalte von 17—18 % besitzen, gute Malzgerste liefern können.

Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass auch weit höhere Wassergehalte im Winter die Qualität der Malzgersten nicht zu beschädigen brauchen.

Von der Gerstenernte Ölands, wie ebenso der Insel Gottland, im Jahre 1889 wurden wiederum Reihen von Proben der Station eingeliefert. Die Witterung in der Erntezeit war diesmal sehr feucht, und die Erntezeit war Ende August. Die Gerstenproben Gottlands wurden im September eingesandt, die Proben aus Öland erst im Januar. Die Feuchtigkeitsziffern der beiden Reihen waren indessen sehr übereinstimmend, nämlich

```
15.6 % bei 1 Probe
16.0—16.9 , , 2 Proben
17.0—17.9 , , 6 ,
18.0—18.9 , , 10 ,
19.0—19.9 , , 32 ,
20.0—20.9 , , 21 ,
21.0—21.9 , , 9 ,
22.0—22.9 , , 4 ,
24 , , 1 Probe
28 , , 1
```

Die Gersten waren fast alle fortwährend frisch. Man muss daraus schliessen, dass die hohen Wassergehalte die Qualität gar nicht beschädigen, wenn nur die Aufbewahrungs-Temperatur hinreichend niedrig ist. Bei den grossen Wassergehalten der letztgenannten Gersten fehlte aber denselben die nötige Nachreife, und die Keimfähigkeit war darum eine ganz schlechte. Bei Lufttrocknung in den geheizten Stationszimmern steigerte sich die Keimbarkeit, aber doch nicht genügend. Erst bei allmählicher Lufttrocknung in weniger erwärmter Luft wurden bessere Keimbarkeitsziffern erhalten.

Gersten	Mittlere Keimprozente		
mit Wassergehalt	Ohne	Schnell	Bei langsamer
von	Vortrocknung	getrocknet	Trocknung
17.6—18.9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	70	96	99
19.0—19.9 "	60	92	96
20.0—22.1 "	64	89	95

Sogar die Gerstenproben mit 24  $^{\rm o}/_{\rm o}$  und 28  $^{\rm o}/_{\rm o}$  Wassergehalt zeigten nach der langsamen Trocknung Keimkraftziffern von 94  $^{\rm o}/_{\rm o}$  und 97  $^{\rm o}/_{\rm o}$ . Die hohen Wassergehalte hatten also im Januar die Keimkraft noch nicht beschädigt.

Im Frühlinge sind die hohen Wassergehalte nicht länger unschädlich. Zwei Haferproben, im April 1890 der Station eingeliefert, zeigten bei 18.8 und 19.5 % Wassergehalt keinen frischen, sondern sehr dumpfigen Geruch. Eine Probe Wicken von 27 % Wassergehalt und 85 % Keimfähigkeit sank bei Aufbewahrung in der Station nach einigen Wochen zu nur 21 % Keimfähigkeit und bei dem Käufer der Ware zu 66 % Keimfähigkeit, wobei die Wicke stark schimmelte.

Obige Ziffern zeigen deutlich die Bedeutung der verschiedenen Wassergehalte für die Körnerwaren. Im Winter sind die hohen Wassergehalte wenig schädlich. Im Herbste und im Frühlinge, wie in warmen Aufbewahrungsräumen, sind sie für die Qualität sehr gefährlich. Durch Wassergehaltsbestimmungen kann man sich leicht von der Haltbarkeit einer Ware versichern. Wassergehalte von 18 % sind bei den hiesigen klimatischen Verhältnissen hinreichend niedrig, um die Haltbarkeit einer Ware bis zur Saatzeit zu sichern.

Wassergehalte von 19  $^{0}/_{0}$  sind aber nicht selten für die sichere Aufbewahrung hier zu hoch. Eine Gersten-Probe von 19  $^{0}/_{0}$  Feuchtigkeit, Anfang Mai der Station eingeliefert, hatte noch nicht die genügende Nachreife bekommen, sonderu zeigte nur 64  $^{0}/_{0}$  Keimfähigkeit. Nach nötiger Vortrocknung stieg die Keimfähigkeit zu 99  $^{0}/_{0}$ . Manchmal zeigen jedoch Waren von diesem Wassergehalte ganz volle Keimfähigkeit.

In Finnland, wo bei der Reifezeit des Getreides die Temperatur oft schnell fällt und das gute Austrocknen der Ernte schwierig zu erzielen ist, hat man zur künstlichen Trocknung durch Hitze gegriffen. Allgemein finden sich in dem Lande Dörrstuben für das Trocknen des Getreides. Nach Mitteilung der Kontrol-Station in Abo (G. Löthner) ist der mittlere Wassergehalt der gedörrten finnischen Getreide 13.5 %. niedrigen Wassergehaltes wegen sind diese finnischen Getreide sehr haltbar und von hoher Keimkraft. Sie finden daher als Saatgetreide (besonders der Roggen) in mehreren Teilen Schwedens vielfache Verwendung.

# B. Die Bedeutung des Feuchtigkeitsgehaltes bei der Gewichtsbestimmung der Samen.

Das Gewicht der Samen hat bekanntlich in mehreren Fällen grosse praktische Bedeutung. Die amerikanischen Kleeund Timothée-Samen, die wegen mangelnder Winterfestigkeit der daraus entstehenden Pflanzen bei uns meistens vermieden werden, sind stets leichter, als die entsprechenden nordeuropäischen Samen, und können dadurch erkannt werden. Grosse und schwere Getreidesamen geben gewöhnlich kräftigere Pflanzen, als die kleinen Samen, und werden darum vorgezogen. Von recht grossem Gewicht ist es darum, die Bestimmung des Samengewichtes mit hinreichender Schärfe ausführen zu können.

Der Wassergehalt wirkt stark auf das Samengewicht ein. Eine Gerstenware, von der 1000 Samen bei 10 % Feuchtigkeit 40 g wiegen, zeigt bei 19 % Feuchtigkeit das Gewicht von 44.4 g und bei 22 % 46 g. Eine Rotkleeware von dem Gewichte 1.80 bei 20 % Wassergehalt, wiegt nur 1.64 g bei 10 % Wasser. In der Praxis der Samen-Kontrol-Stationen hat man diese Unsicherheit bei der Bestimmung der Samengewichte anerkannt, und hat, um derselben vorzubeugen, die Vorschrift eingeführt, dass die Samen vor der Gewichtsbestimmung erst drei Tage lang in den Arbeitszimmern luftgetrocknet werden müssen. Diese Vorschrift vermindert in den meisten Fällen die Unsicherheit nicht unbedeutend, lässt jedoch den Wassergehalt unbekannt, und der Fehler der Bestimmung bleibt darum ebenfalls unbekannt.

Sichere Gewichtsziffern erhält man nur, wenn man die Fehler der wechselnden Wassergehalte eliminiert. Das geschieht durch Trocknen der Samen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, wodurch alles Wasser entfernt wird und man nur die trockne wasserfreie Samensubstanz zu wiegen hat. Da aber die so erzielten Gewichte von den Samengewichten des Handels sehr verschieden ausfallen, so empfiehlt es sich, aus den gefundenen Trockengewichten die Gewichte bei einem angenommenen mittleren Feuchtigkeitsgehalte zu berechnen und die so erhaltenen Ziffern in der Praxis anzuwenden.

Einen normalen, überall gültigen, mittleren Feuchtigkeitsgehalt giebt es nicht. Bei Klimaten verschiedener Feuchtigkeit, bei verschiedener Witterung in der Erntezeit, bei verschiedener Aufbewahrungsweise der Saaten sind verschiedene Feuchtigkeitsziffern normal. Ich habe jedoch zu bestimmen versucht, welche Ziffern hier als mittlere angesehen werden können.

Wie oben angegeben, habe ich für die bei guter Witterung hier geerntete Gerste einen mittleren Feuchtigkeitsgehalt von 16.7 % gefunden. Die übrigen Getreidesamen verhalten sich in den Wassergehalten von der Gerste wenig verschieden. Diese Ziffer 16.7 habe ich darum als Normalziffer angenommen, und berechne die Gewichte der Getreidesamen bei diesem Wassergehalte. Für die Praxis der Samen-Kontrole ist die Ziffer bequem. Erhöht man das Gewicht der ganz trocknen entwässerten Samen mit  $\frac{1}{5}$ , so findet man deren Gewicht bei 16.7 % Feuchtigkeit.  $\left[\left(1+\frac{1}{5}\right).\frac{100-16.7}{100}=1\right]$ .

Die Erbsen- und Wickensamen zeigen etwa dieselben Feuchtigkeitsziffern, wie die Getreidesamen. Die Klee- und Grassamen kommen dagegen fast stets in besser getrocknetem Zustande in den Handel. Bei Untersuchung einer Anzahl Saatwaren einer hiesigen Samen-Firma fand ich für die kleeartigen Samen einen mittleren Feuchtigkeitsgehalt von 14.1 %, für die Grassamen wiederum 15.7 %. Als mittlere Feuchtigkeitsziffer dieser Samen habe ich darum die Ziffer 14.3 angenommen. Das Trockengewicht mit ½ erhöht giebt das Gewicht der Samen

bei 14.3 
$$^{\circ}/_{\circ}$$
.  $\left[\left(1+\frac{1}{6}\right).\frac{100-14.3}{100}=1\right]$ .

Die Samen der Nadelhölzer werden gewöhnlich gedörrt. Ihr Feuchtigkeitsgehalt ist darum fast stets niedriger, als der der vorgenannten Samen; er beträgt meistens 9 bis 10 %. Für die Gewichtsbestimmung dieser Samen finde ich die Feuchtigkeitsziffer 9.1 als Normalziffer passend. Das Trockengewicht mit 1/10 erhöht giebt das Gewicht bei 9.1 %. Feuchtigkeitsgehalt.

Wegen des bedeutenden Einflusses des verschiedenen Trockenheitsgrades auf die Samengewichte ist es zu empfehlen, bei Gewichtsbestimmung stets den Feuchtigkeitsgrad der Samen anzugeben, also z. B: Gewicht bei 16.7 % Feuchtigkeitsgehalt; Gewicht bei 9.1 %; Gewicht bei ungetrockneten Samen; Gewicht bei vorgetrockneten Samen.

Niedrigere Wassergehalte als 9 % kommen in der Praxis selten vor. Gerste- und Haferproben, die längere Zeit in dem geheizten Arbeitszimmer nahe dem Zimmerdache aufbewahrt waren, zeigten nur 8.7 bis 9.7 % Feuchtigkeit. Ähnliche am Boden des Zimmers aufbewahrte Samen zeigten 9.5—10.2 %. Die mittlere Feuchtigkeit in geheizten Zimmern aufbewahrter Samenproben ist also etwa 9.5 %. Rotkleewaren aus Ungarn haben mir den Feuchtigkeitsgehalt von 9.4 % gezeigt.

Bei Feuchtigkeitsbestimmungen der Getreideproben ist zu bemerken, dass man am besten die ganzen Körner trocknet. Gemahlene Körner lassen sich zwar schneller trocknen; der Wassergehalt wird dann aber meistens ½ % o/o niedriger gefunden. Völlig konstantes Gewicht erreicht man nicht. Bei zu langem Trocknen bei 100° erhöht sich allmählich das Gewicht wieder durch die Verharzung des Fettgehaltes der Samen. Getreideproben trockne ich stets die Nacht über und finde dann das Gewicht hinreichend konstant. Für Kleesamen sind 6 Stunden für das Trocknen hinreichend. Für Grassamen genügen 2 bis 4 Stunden.

Da es sich in mehreren Hinsichten nützlich erwiesen hat, die Wassergehalte der Samen zu kennen, bestimme ich jetzt den Wassergehalt bei allen der hiesigen Samen-Kontrol-Station zur Untersuchung eingelieferten Samen.

Eine besondere Bedeutung haben die Wassergehaltsbestimmungen bei den Malzgersteuntersuchungen, und sollten sie dabei nimmer fehlen.

-• 1 .

# Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

# Besprechungen, betr. die Gebräuche im Futtermittelhandel zu Berlin (15. und 16. Januar 1891).

Auf Einladung des Deutschen Landwirtschaftsrats vereinigten sich am 15. Januar 1891 in Berlin (Klub der Landwirte) folgende Herren zu Besprechungen über die Gebräuche im Futtermittelhandel:

- A. Vertreter des Deutschen Landwirtschaftsrats:
- 1. Ök.-Rat v. Langsdorff-Dresden.
- 2. Ök.-Rat Dr. Frhr. v. Canstein-Berlin.
- 3. Dr. Heidenreich-Darmstadt.
- 4. Rechtsanwalt Opitz-Treuen.
- 5. Dr. MULLER-Berlin.
- B. Vertreter der deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft:
  - 6. Prof. Dr. LEHMANN-Berlin.
  - Rittergutspächter Andrae Limbach.
- 8. Rittergutsbes. v. Locnow-Petkus.
- 9. Amtsrat Schrader-Alt-Landsberg.
- 10. Gutsbes. Dr. Albert-Münchenhof.
- 11. I. Geschäftsführer der D. L. G. Wölbling-Berlin.
- 13. Geschäftsführer der Futterstelle der D. L. G. Maus-Berlin.
- C. Vertreter des Verbandes Deutscher landw. Versuchs-Stationen:
- 13. Geh. Hofrat Prof. Dr. Nobbe-Tharand.
- 14. Prof. Dr. Emmerijng-Kiel.
- 15. Prof. Dr. H. FRESENIUS-Wiesbaden.
- 16. Dr. STUTZER-Bonn.

- 17. Dr. PFEIFFER-Göttingen.
- 18. Prof. Dr. G. KUHN-Möckern.
- 19. Prof. Dr. Schultze-Braunschweig.
  - D. Vertreter des Allgem. Verbandes deutscher landw. Genossenschaften.
- 20. Herr Biernatzki-Voorde bei Kiel.
- E. Vertreter des Vereins deutscher Düngemittel-Grosshändler:
- 21. A. RAMBKE (Firma: D. Breul & Habenicht), Hannover.
- 22. J. Katz (Firma: Sandel Katz), Cassel.
- 23. A. HEIMANN (Firma: Lutze & Heimann), Magdeburg.
- 24. P. MRISSNER (Firma: Jul. Meissner), Leipzig.
- 25. Dr. ULEX (Handelschemiker) Hamburg.
- 26. Kommissionsrat P. Boas Bromberg.
  - F. Vertreter der Firmen:
- 27. SCHUTT & AHRENS-Stettin.
- 28. RAFALSKI & KUX-Hamburg.
- 29. ACHENBACH & Co.-Hamburg.
- 30. RICKMERS-Bremen.
- 31. C. B. MICHAEL-Hamburg.

- G. Vertreter des Verbandes süddeutscher Speiseölfabriken.
- 32. Direktor GERBEL-Mannheim, Vorsitzender des Verbandes.
- 33. Dr. LANDGRAF Mannheim, Geschäftsführer des Verbandes.
- 34. W. MARTIN (Ölfabrik Besigheim, A. G.) Besigheim.
- 35. L. HAHN-Heilbronn.

- H. Vertreter der Firmen.
- 36. Duisburger Ölfabrik (Böninger & STREITHOF) Duisburg.
- 37. G. W. FAHRENHOLTZ-Magdeburg.
- 38. A. DUMLING-Goslar.
- 39. W. BIENERT-Quedlinburg.
- 40. WIPPERLING & Co.-Goslar.
- 41. Breslauer Ölfabriken A. G.-Breslau.

Der Besprechung lag folgende Tagesordnung zu Grunde:

- a) Notwendigkeit einer allgemeinen Einführung der Garantieleistung im Futtermittelhandel,
- b) Umfang der zu gewährenden Garantie in Bezug auf:
  - 1. Nährgehalt (Garantieleistung getrennt nach dem Gehalt an Protein und Fett),
  - 2. Unverdorbenheit, Gesundheit, Reinheit von fremden, schädlichen, wertlosen oder indifferenten Stoffen,
  - 3. Art der Kenntlichmachung des Garantieinhaltes bei den einzelnen Futtermitteln und bei den jeweiligen Kaufabschlüssen.
- 2) Ausführung der Kontrole mit besonderer Rücksicht auf:
  - 1. Einheitlichkeit der Analysenmethoden,
  - 2. Feststellung des Analysenspielraums,
  - 3. Entschädigungsgrundsätze (Kompensationsgrenze),
  - 4. Feststellung des Futterwertverhältnisses,
  - 5. Einheitliches Verfahren bei Probenahmen,
  - 6. Kosten der Ausführung von Kontrolanalysen,
  - 7. Errichtung einer Schiedsinstanz in Streitfällen.
- d) Feststellung der Vorschriften für die Probenahme. Der Beratung lagen ferner die im Anhang No. 2 mitgeteilten Beschlüsse des Verbandes Deutscher landw. Versuchs-Stationen zu Grunde.

Den Vorsitz übernimmt unter Zustimmung der Versammlung Herr Ökonomierat von Langsdorff-Dresden. (V. d. D. L. R.); das Protokoll führt Generalsekretär Dr. MULLER-Berlin.

Der Vorsitzende begrüsst die erschienenen Herren und giebt der Hoffnung Ausdruck, dass durch die Besprechungen eine Grundlage gewonnen werde zu einer Vereinigung von Landwirten, Fabrikanten und Händlern. Betreffend die geschäftliche Behandlung, so sei nicht beabsichtigt, bindende Beschlüsse schon heute zu fassen; doch werde, um bei den einzelnen Punkten eine Gewissheit über die Ansicht der Beteiligten zu erhalten, eine Abstimmung vorzunehmen sein. (Zustimmung.)

Dr. Frhr. v. Canstein-Berlin führt als Referent folgendes aus, indem er auf die Verhandlungen und Beschlüsse des Deutschen Landwirtschaftsrats (Archiv d. Deutschen Landw.-Rats 1890 Heft 3. 4.) bezug nimmt: Der D. L.R. habe seine Beschlüsse gefasst, veranlasst durch das häufige Vorkommen von Verfälschungen, von Herstellung minderwertiger und selbst schädlicher Futtermittel und von betrügerischen Manipulationen, welche auf die Übervorteilung der Käufer abzielten. Wenn er dabei in seinen Beschlüssen auch eine Ergänzung und Vervollkommnung der Gesetzgebung ins Auge gefasst habe, so

sei der darauf bezügliche Beschluss doch vorläufig nicht zur Ausführung gelangt, weil man erst den Versuch machen wollte, durch freie Vereinbarung der Interessenten dem unreellen Geschäftsbetrieb einzelner Firmen Einhalt zu thun. Unter dem unreellen Handel leiden Landwirte, Fabrikanten und Händler, welche eine gute, preiswürdige Waare zu liefern gewohnt seien, in gleicher Weise, daher sollte gemeinsam Front gemacht werden gegen solchen betrügerischen Handel, der alle gemeinsam schädigt. Die Schädigungen, welche aus der Verfütterung schlechter, verdorbener, minderwertiger, verunreinigter, verfälschter Futtermittel hervorgingen, seien bekannt; sie seien in den Verhandlungen des Landwirtschaftsrats eingehend dargelegt. Es handle sich nun darum, den Kampf aufzunehmen gegen solche Händler, welche, ohne in der Branche zu arbeiten, zufällig einmal billig und schlecht einkaufen und diese schlechte Ware teuer weiter zu verkaufen suchen, sowie gegen Händler, welche gewohnheitsmässig mit schlechter Ware den Markt füllen. Der Schutz muss dadurch erreicht werden, dass sich alle reellen Firmen zur Aufstellung bestimmter Normen im Futtermittelhandel vereinigen. Dies anzubahnen ist der Zweck der gegenwärtigen Besprechung. Redner geht nun auf die seitens der Landwirtschaft erhobenen Forderungen Jeder Fabrikant, jeder Händler soll zunächst unaufgefordert eine Garantie übernehmen für das, was er verkauft. Es könne dem entgegengehalten werden, dass der Landwirt sich ja auch jetzt schon Sicherheit über die Qualität gekaufter Waare verschaffen kann. Indessen thun dies nicht einmal alle grösseren Landwirte, geschweige die kleineren. Aber gerade im Interesse der letzteren müsse unbedingt dafür eingetreten werden, dass unaufgefordert Garantie für gute Waare geboten wird. Dadurch bekämpft man zugleich das Misstrauen gegen die ausländischen Futtermittel, dient der Ausbreitung der Anwendung käuflicher Futtermittel und hebt dadurch die Kaufkraft und den Wohlstand der kleineren Landwirte. Die Frage, wie man zur Durchführung der allgemeinen Garantieleistung kommen könne, wie im einzelnen dieselbe zu bestimmen und zu begrenzen sei, wie im Handel dieselbe kenntlich zu machen sei, kurz alle näheren Modalitäten der Gebräuche im Futtermittelhandel werde heute vielleicht noch nicht festgestellt werden können. Bei den einzelnen Punkten der Tagesordnung könnten darüber die Ansichten ja erst ausgetauscht werden. Wichtig aber sei und wünschenswert, dass im Prinzip die Forderungen der Landwirte anerkannt würden, und dass man eine Grundlage gewinne zu späteren definitiven Vereinbarungen. - Redner geht sodann auf die Verhandlungen des Verbandes der deutschen landwirtschaftlichen Versuchs - Stationen ein, deren Beschlüsse der Versammlung vorliegen und welche das Zustandekommen von Vereinbarungen schon wesentlich vorbereitet haben.

RAMBEE-Hannover: Der Umstand, dass von zwei Stellen aus, dem Deutschen Landwirtschaftsrat und dem Verein der Düngemittel-Grosshändler, unabhängig von einander und fast zu gleicher Zeit ein ernstes Interesse auf den Futtermittelhandel gelenkt worden ist, zeigt zur Genüge, dass Anlass vorliegt, hier Schritte zu unternehmen. Der Verein der deutschen Düngemittel-Grosshändler hat sich die Aufgabe gestellt, durch ernste, tiefe Arbeit Verbesserungen auf diesem Gebiete herbeizuführen. Der Verein denkt sich die Sache folgendermassen: Eine festere Basis des Geschäfts ist schon dadurch zu erreichen, dass erstens einmal angestrebt wird, eine möglichst einheitliche

Methode zur Bestimmung der Nährwerte festzustellen. Dann müssen genügende Bestimmungen zur richtigen Probenahme gegeben werden, besonders für den kleinen Landwirt; drittens wäre eine Gehaltsgarantie durch Einführung von Schutzmarken oder dergleichen anzustreben; endlich würde ein Schiedsgericht von grossem Nutzen sein aus Vertretern aller Branchen und der Versuchs-Stationen zusammengesetzt, welches bei Streitigkeiten als oberste Instanz entscheidet. Wir erstreben also praktisch durchführbare, nicht zu Verteuerungen führende Massregeln, die das ausländische Material nicht vom deutschen Markt verdrängen.

KATZ-Cassel verliest eine längere Ausführung, die im Wesentlichen folgendes besagt: Der Handel habe eine sehr wichtige Aufgabe in der Volkswirtschaft, sowohl als Vermittler zwischen der Rohproduktion und der Fabrikation, wie als Vermittler zwischen Produktion und Konsumtion überhaupt. Man dürfe ihm deshalb keine Fesseln anlegen, welche seine freie Bewegung unterbinden können. Das Bestreben des Landwirtschaftsrats, im Futtermittelhandel Normen zu schaffen, innerhalb welcher alle Interessenten. Landwirtschaft, Industrie und Handel zu arbeiten in der Lage seien, sei mit Befriedigung zu begrüssen. Man müsse aber trachten, jedem gerecht zu werden. Die Landwirtschaft solle ihre Erzeugnisse rein auf den Markt liefern, der Fabrikant solle seine Ware mit Sorgfalt und Sachkenntnis herstellen, der Händler soll sie an den Ort des Gebrauchs schaffen, die Chemie soll als unparteiische Richterin über dem Ganzen wachen. Redner weist darauf hin, dass die Rückstände aus inländischer Industrie nicht genügen, den Bedarf der inländischen Landwirtschaft zu decken; es müsse also importiert werden. Dabei solle man stets berücksichtigen, dass die Futtermittel ziemlich allgemein doch Nebenprodukte der Industrie seien, dass auf sie niemals diejenige Aufmerksamkeit gewendet werde, die man auf die Herstellung der Hauptprodukte verwendet. Das Hauptbestreben müsse darauf gerichtet sein, dass die Futtermittel in gesundem Zustande sich befinden, ohne Beimischung fremder Bestandteile oder einiger minderwertiger Bestandteile (Holzfaser u. s. w.). Übrigens sei der Händler weit mehr bestrebt, sich von der Güte der Waare zu überzeugen, als dies in kleinen Mehl- und Ölmühlen der Fall, die ihre schlechten und unreinen Produkte namentlich direkt dem kleinen Landwirt zuführten. Eine besondere Aufmerksamkeit müsse den italienischen Importen zugewendet werden, die sehr häufig verfälscht seien. Redner geht sodann zur Besprechung der Futtermittelanalysen über, bei denen er Unregelmässigkeiten, Nichtübereinstimmung u.s.w. häufig konstatiert hat. Der Mangel einheitlicher Futtermitteluntersuchungen verursache den Händlern grossen Schaden. Redner geht auf die Differenzen in der Methode der Fettbestimmung und der Stickstoffbestimmungen in den verschiedenen Laboratorien ein, welche übrigens, wie nachher konstatiert wird, ergeben, dass dem Redner die inzwischen durch den Verband der landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen festgestellten einheitlichen Methoden der Bestimmungen von Fett und Stickstoff nicht bekannt geworden sind. Redner gelangt zum Schluss zu der Forderung, einheitliche Normen für die Untersuchungen herzustellen.

MEISSNER-Leipzig verliest eine längere Abhandlung, welche zunächst auf die Verhandlungen des Landwirtschaftsrats eingeht, deren Anregung vermutlich aus Sachsen erfolgt sei. Der Beschluss betr. die reichsgesetzliche

Regelung sei als unreife Frühgeburt zu bezeichnen. Die von Seiten landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen an den Landwirtschaftsrat erstatteten Berichte und die darin gegebenen Statistiken könnten als ausreichende Grundlagen nicht bezeichnet werden. Die Aussprache der wenigen Versuchs-Stationen, welche sich für die gesetzliche Regelung ausgesprochen hätten, verlören für die Eingeweihten bedeutend an Wert, teilweise müssten dieselben sogar als irreleitend bezeichnet werden, weil 1. die Statistik bei den einzelnen Fällen nicht genügend die Herkunft der Proben festgestellt habe; 2. einheitliche Bestimmungen für die Futtermitteluntersuchung fehlten; 8. die Begriffe "verfälscht, verdorben, verunreinigt" u. s. w. keineswegs allgemein feststehende seien; 4. ein sich eres Urteil über die Wirkung vermeintlich schädlicher Futtermittel nicht bestände; 5. die Äusserungen landwirtschaftlicher Versuchsstationen nicht als unbedingt neutral angesehen werden könnten, da dieselben in erster Linie landwirtschaftliche Interessen vertreten. Die dem Landwirtschaftsrat vorgelegenen Ausserungen seien zwar für die Landwirtschaft wohlmeinende, jedoch auf subjektiver Ansicht beruhende einseitige Annahmen, demnach bei ernster Erwägung nicht als ausschliessliche wertvolle Unterlagen anzusehen, und müsse man bedauern, wenn trotzdem bei den Beratungen im Landwirtschaftsrat man sie als solche betrachtet habe. Redner kritisiert ferner das Verhalten gewisser Versuchs-Stationen, deren einzelne weit über das hinausgingen, was ihre Aufgabe bei "Wahrnehmung berechtigter Interessen" sei. Die Untersuchungen hätten sich nur auf das zwischen Käufer und Verkäufer Verabredete zu erstrecken; die darüber hinausgehende Kritik habe lediglich den Erfolg, zwischen beiden Parteien Streit zu verursachen. Redner fordert daher: die Untersuchungs-Station müsse auf neutralem Boden stehen; es müsse eine Apellinstanz bei Streitfällen geschaffen werden; es müssten Normativbestimmungen über die Beschaffenheit der zu untersuchenden Waren bestehen; es müssten einheitliche Untersuchungsmethoden festgestellt werden; es müssen einheitliche Bestimmungen über Probenahmen getroffen werden. Bevor diese Forderungen nicht erfüllt seien, liesse sich an die Beratung der Frage der Einführung einer allgemeinen Garantieleistung nicht herantreten. - Redner kritisiert weiter das Verhalten der Versuchs-Stationen auf dem Gebiet der Düngemittel-Kontrole und bezweifelt, dass die von dem Landwirtschaftsrat verfolgten Gedanken je praktische Gestaltung gewinnen dürften. Er empfiehlt schliesslich, die von ihm gestellten Anträge in erster Linie zur Beratung zu stellen. Redner bezweifelt übrigens, dass selbst diese Anträge, wenn zu Beschlüssen erhoben, praktische Resultate haben werden, schon weil die Futtermittel dann so hohe Preise bekommen würden, dass der Landwirt sie nicht mehr kaufen könne. Auch wären schon heute Futtermittel von Primafirmen unter Garantie der Nährwerte, Reinheit, Unverfälschtheit u. s. w. zu kaufen, und würde sich konsequenterweise der Landwirt bezüglich diejenigen Futtermittel unter Kontrole stellen müssen, die er selbst in seiner Wirtschaft erzeugt und dort verwendet. Ein Gesetz, das hierauf volle Rücksicht nehmen müsse, würde den Landwirten selbst gar nicht praktisch erscheinen. Redner empfiehlt nochmals die Annahme seiner Anträge.

Vorsitzender: Es sei wohl vollkommen irrelevant, von wo aus die Bewegung, betreffend die Reform der Gebräuche im Futtermittelhandel, ausginge, er könne jedenfalls feststellen, dass dies nicht Sachsen war. Auch seien die Ausführungen über die Verhandlungen im Deutschen Landw.-Rat (s. Archiv 3. 4. 1890) nicht zutreffend. Redner stellt die gemachten Be-

hauptungen richtig.

BIERNATZEI - Voorde nimmt die Versuchs-Stationen gegen den Vorwurf in Schutz, dass dieselben hinsichtlich der Futtermittelkontrole parteiisch in erster Linie der Landwirtschaft dienen. Er glaube nicht, dass Herr Meissner eigentlich das Recht habe, im Namen des Grosshandels zu sprechen, denn nur die Fabrikanten leisteten thatsächlich Garantie, die Händler wälzen sie ja doch auf diese ab. Er stehe auf ganz entgegengesetztem Standpunkt, wie Herr Meissner.

Vorsitzender erklärt, dass der Vorsitzende des Vereins der Düngemittel-Grosshändler, Herr Rambke, die Erklärung abgegeben habe, Herr

MEISSNER habe nur in seinem eigenen Namen gesprochen.

Geh. Hofrat Professor Dr. Nobbe-Tharand wendet sich gegen den Vorwurf der Parteilichkeit der Versuchs-Stationen. Die Versuchs-Stationen seien nicht als Sachwalter der Parteien aufzufassen, sondern einfach als sachverständige parteilose Institute. Wenn Herr Meissner dies in Abrede stelle oder gar die Kritik der zu untersuchenden Probe auf das zufällig "zwischen Käufer und Verkäufer Verabredete" beschränken wolle, so verkenne er vollständig den Zweck und die Wirksamkeit dieser Anstalten.

ACHENBACH-Hamburg steht den Meissner'schen Ausführungen diametral gegenüber. In seiner ganzen Praxis seien ihm die Versuchs-Stationen als parteilos gegenübertreten. Ja sie wären, wie er glaube, zum Segen des Futtermittelhandels geworden; ohne sie würde das Geschäft die jetzige Höhe nicht erreicht haben. Redner ist dafür, dass die grosse Zahl kleiner Händler gezwungen werde, Garantien einzuführen, und wird sich für Punkt III der

Tagesordnung aussprechen.

Dr. Heidenebich-Darmstadt ist es vollständig unerklärlich, wie Herr Meissner Anträge stellen kann, wie sie hier vorliegen. Die Gründe, die er anführt: "Mangelhafte Methode in der Probenahme", "Ungenauigkeit in den Analysen" etc. können nicht dazu führen, die Garantieforderung überhaupt zu verwerfen. Liegen Mängel im Futtermittelhandel vor, wie Meissner sie zugiebt, so ist dies Grund genug, dieselben zu beseitigen. Redner wendet sich ebenfalls gegen den Vorwurf der Parteilichkeit der Versuchs-Stationen. In Hessen sei ein solches Vertrauen zu den Versuchs-Stationen vorhanden, dass dieselben als Schiedsgericht überall willig anerkannt sind. Herr Meissner sollte sich doch hüten, ein solches Misstrauensvotum öffentlich auszusprechen.

HEIMANN-Magdeburg: Der Handel verlangt von den Fabrikanten die Garantien wie der Landwirt von uns. Er meine, dass hier ein Missverständnis vorliege, da auch Herr Meissner Garantien verlangen werde; er habe nur Punkt 1 der Tagesordnung nicht richtig beobachtet, woraus ja hervorgehe, dass hier der Zweck verfolgt werde, die Garantieleistung im Einzelnen zu regeln.

MEISSNER-Leipzig: Er habe sich nur gegen einzelne Versuchs-Stationen in seinen Ausführungen gewendet; er verwerfe nur die allgemeine Garantie und Kontrole.

Professor Dr. Fresenius-Wiesbaden fragt an, ob nicht ein Beschluss gefasst werden könnte, da wohl Niemand auf dem Standpunkt des Herrn

MEISSNER steht, wie die Verhandlung ergeben habe. Entgegen Herrn MEISSNER erklärt Redner noch, dass es sich um Handels-Futtermittel handelt, nicht um Futtermittel im allgemeinen, wo gar keine Garantie möglich, bezw. nötig ist.

Der Vorsitzende stellt fest, dass die Abstimmung lediglich den Zweck haben werde, die Ansicht der Versammlung über den Punkt zu ermitteln und festzustellen, ohne dass dadurch bindende Beschlüsse gefasst wärden.

Direktor Birkenfeld von den Vereinigten Breslauer Olfabriken erklärt, dass die Garantien auch von den durch ihn vertretenen Ölfabriken gewährt werden würden, wenn sie verlangt werden.

BIERNATZRI-Voorde hebt dagegen hervor, dass thatsächlich die Haar-

burger Palmkernölfabriken die Garantie verweigerten.

Dr. Frhr. v. Canstein-Berlin konstatiert, dass auf eine Kernfrage gar nicht eingegangen sei, nämlich darauf, dass die Garantie freiwillig geleistet werde. Man habe nur die allgemeine Garantieleistung als Norm hier besprochen; es sei aber auch die una ufgeforderte, frei willige Garantie ernstlich anzustreben.

BIERNATZKI-Voorde formuliert folgenden Antrag:

"Die allgemeine Einführung der Garantieleistung im Futtermittelhandel ist im Interesse der Landwirtschaft, der Industrie und des Handels durchaus notwendig und deshalb ernstlich anzustreben". Der Antrag wird mit allen gegen eine Stimme angenommen.

Punkt b 1. Umfang der zu gewährenden Garantie in Bezug auf Nährgehalt (Garantieleistung getrennt nach dem

Gehalt an Protein und Fett). Prof. Dr. Emmerling-Kiel erläutert und verteidigt den Beschluss der Versuchs-Stationen, dass von jetzt ab die Protein- und Fettstoffe getrennt

garantiert werden müssten. MICHAEL-Hamburg hält die Annahme dieses Beschlusses der Versuchs-Stationen für ganz unmöglich. Für überseeische Futtermittel, z. B. Baumwollsaatmehl, schwanke der Protein- und Fettgehalt zu sehr; wie soll der Importeur garantieren, da er die Ware häufig gar nicht sieht, da Ernten bereits verkauft werden, die erst im nächsten Jahre einkommen. Im Übrigen wird der Landwirt gar nicht so hohen Wert darauf legen, ob er ein paar Prozent Fett oder Protein mehr hat; da er ausserdem auch die Fütterungsresultate bei den einzelnen Kuchen und Mehlen kenne, so ist der Landwirt sehr wohl in der Lage, auch ohne getrennte Garantien seine Handelsfuttermittel richtig zu verwerten.

Heimann-Magdeburg erklärt, dass die Ware durch die getrennte Garantie bedeutend verteuert werden könnte. Es würde sehr häufig um nur 1% Differenz die Ware zur Verfügung gestellt werden, und der Handel, der damit rechnen müsse, könne sich für Ausfälle nur durch erhöhte Preise entschädigen. Es handle sich doch um Abfallprodukte, die im Gehalt oft schwanken. Man solle keine Beschlüsse fassen, die den Handel schädigen

würden.

AHRENS-Stettin: Er habe grosse Bedenken gegen ein Zuweitgehen in der Garantieleistung. Theoretisch möge Prof. Emmerling Recht haben; in der Praxis sei der Unterschied zwischen Fett und Protein so sehr nicht ins

Gewicht fallend, weil der Landwirt kaum in der Lage ist, die von ihm angebauten Futtermittel jedesmal untersuchen zu lassen. Bekanntlich weisen dieselben weit grössere Differenzen in ihrem Protein- und Fettgehalt auf, als die gebräuchlichen Kraftfuttermittel. Der Landwirt müsse aus eigener Erfahrung ermitteln, welches Futtermittel bei ihm Erfolg habe. Hätte man mit einheitlichen Methoden zu rechnen und passierten keine Fehler bei der Probenahme und bei den Analysen, so wäre die getrennte Garantie vielleicht möglich. Unter heutigen Verhältnissen halte er sie nicht für durchführbar.

Dr. Albert-Münchenhof: Dem Landwirt ist es absolut nicht gleichgültig, ob er Protein oder Fett erhalte, besonders demjenigen nicht, der nach neueren Fütterungsregeln rationell verfahre. Ein solcher Landwirt weiss, wieviel Protein und Fett getrennt zu verfüttern sei. Erhalte er diese Garantie nicht, dann tappe er, wie die ganze Landwirtschaft früher, im Dunkeln.

Prof. Dr. Fresenius-Wiesbaden war auf den Widerstand der Fabrikanten und Händler gefasst, hebt aber hervor, dass diese Forderung eine berechtigte und dem heutigen Stande der Praxis und Wissenschaft angemessen sei. Er führt zum Beweise der Durchführbarkeit der getrennten Garantie für die Futtermittel Hessen-Nassau an. Auch in der Düngemittelbranche sei nach anfänglichem Weigern die getrennte Garantie eingeführt worden. Er bitte dringend, Konzessionen machen zu wollen.

Direktor Gerbel-Mannheim liest die Bestimmungen über Garantieforderung der Konsumvereine hessen-nassauischer Landwirte vor, und erklärt, dass die hessen-nassauischen Landwirte keine Vorzüge vor allen anderen haben. Die süddeutschen Ölfabriken gewähren ebenfalls Garantieen, ohne dazu aufgefordert zu sein. Aber getrennte Garantie sei nicht möglich; die Probenahme falle so verschieden aus, dass der Fabrikant in steter Ungewissheit sein würde. Nach Wolff habe man Fett und Protein gleichwertig mit 5 fach Kohlehydrat in Ansatz gebracht; jetzt sehe er zu seinem Erstaunen, dass man das Wertverhältnis auf 3:2:1 normiert habe. Könne man denn solche Beschlüsse fassen, ohne die Industrie zu fragen? Der Landwirt scheine sich über den Gang der Fabrikation ganz falsche Vorstellungen zu machen. Es würde nicht fabriziert, um Kuchen zu machen, sondern dieser sei nur Abfallprodukt. Je nach den wechselnden Ernteausfällen der Rohmaterialien, der Ölfrüchte, sei der Gehalt von Fett und Protein ein verschiedener, und deshalb könne die getrennte Garantie nicht gegeben werden. Man möge den Landwirt nicht misstrauisch machen, wie dies seitens der Chemiker vielfach geschehe. Verlangten denn die Fabrikanten von dem Landwirt Garantie für den Gehalt an Protein und Fett in dem Raps? Redner bittet, von der getrennten Garantie Abstand zu nehmen. Der Landwirt werde schon die fettreicheren und fettärmeren Kuchen kennen lernen und danach seine Fütterung einrichten. Er könne dies ruhig sagen, da er als Sohn eines Landwirtes und weil er früher einige Zeit Landwirtschaft getrieben habe, aus der Praxis spreche.

Der Vorsitzende weist den Vorwurf zurück, dass die Landwirtschaft misstrauisch gemacht werde gegen die Fabrikanten. Der Chemiker belehrt, er sät nicht Misstrauen, höchstens könne Misstrauen gegen gewisse Zwischenhändler gesät werden, das zum Teil begründet sei, weil dieselben schlechte Ware liefern.

Prof. Dr. Fresenius-Wiesbaden klärt den Direktor Geerel darüber auf, dass er bei seinen Ausführungen einen anderen Vertrag im Auge hatte; daher erklären sich die Widersprüche in den beiderseitigen Angaben.

Prof. Dr. Schultze-Braunschweig: Dem Landwirt ist es absolut nicht gleichgültig, ob er Fett und Protein getrennt garantiert erhalte oder nicht; der Fettgehalt ist bedingend auch für die Wirkung der übrigen Stoffe und also indirekt für die Güte der Ware überhaupt. Je nach dem Grade der Pressung ist aber der Gehalt an Fett ein sehr schwankender, die Differenzen betragen 10-20%. Eine andere Frage sei die, ob die Fabrikanten die Garantie leisten könnten. Redner drückt seine Verwunderung über die Ausführungen des Herrn Michael aus. Die Begründung, weshalb nicht garantiert werden könne, sei nicht haltbar. Denn der Kaufmann, welcher beides zusammen garantiere, könnte auch diese Gesamtgarantie erst leisten, wenn die Ware angekommen sei und die nötigen Analysen stattgefunden hätten. Dann sei es aber auch möglich, da die Analyse Fett und Stickstoff getrennt angiebt, getrennt zu garantieren. Mit dem Schwanken der Preise könne das nichts zu thun haben. Redner meint, dass der kleine Zwischenhändler bisher stets entgegenkommender gewesen sei und vor dem Riss gestanden habe. Die grossen Firmen seien zum Teil erst zur Garantieleistung durch den Kleinbandel gezwungen worden. Herr Direktor GERBEL, welcher meinte, der Landwirt sei misstrauisch gegen den Futtermittelhandel gemacht worden, sage er: die Landwirte seien ihm noch lange nicht misstrauisch genug.

ACHENBACH-Hamburg erklärt, dass er 6 Jahre lang getrennt garantiert habe, aber durch die Konkurreuz gezwungen gewesen sei, davon abzugehen, namentlich dadurch, dass man eine übermässige, aber nicht getrennte Garantie angeboten habe. Selbstverständlich sei die höhere Garantie dann auch immer mehr verlangt worden. Es sei dies bei allen möglichen Futtermitteln der Fall gewesen, bei Baumwollsaatmehl, Reismehl und dergl. Er selbst ist nicht gegen die getrennte Analyse, aber dann darf nicht zu viel garantiert verlangt werden, da zu mancher Zeit es unmöglich ist, viel zu garantieren. Mancher Händler komme unter Umständen in die Lage, höher zu garantieren, als er schliesslich liefern könne. Wenn z. B. Importeure von Baumwollsaatkuchen letztere viel früher, als sie dieselben zu sehen und ihren Nährstoffgehalt festzustellen Gelegenheit haben, auf Verlangen der Käufer unter Garantie verkaufen müssten, so könne nach Ankunft der Waare die Analyse einen Mindergehalt gegenüber der geleisteten Garantie ergeben. Der Verkäufer gebe die Ware dann ab, auf die Gefahr hin, event. Entschädigungen für den Mindergehalt zahlen zu müssen, wenn Nachuntersuchungen den Mindergehalt nachwiesen. Wenn wirklich dann 5% der Käufer analysieren lassen und Entschädigung forderten, 95 % aber nicht, so mache der Händler doch sein Geschäft. — Redner will hiermit darauf hinweisen, dass die Landwirtschaft nicht die höchsten Zahlen beanspruchen darf. Würden vernünftige Minimalgarantien eingeführt, dann sei auch die getrennte Garantie möglich und durchführbar.

MICHAEL-Hamburg entgegnet demgegenüber, dass die Landwirte die höchste Garantie auch in getrennter Weise haben wollen, die der Fabrikant nicht geben kann. Wenn dies zur Durchführung käme, dann müsste nach dem Gehalt bezahlt, also nur nach Analysen verkauft werden.

Kux-Hamburg erklärt, dass die bisherige Methode wohl die bessere sei, da der Gehalt sich doch nie ganz genau feststellen lasse.

BIERNATZKI-Voorde: Zu den hohen Garantieansprüchen seien die Landwirte durch die Händler, welche sich bei ihren Angeboten darin gegenseitig überbieten, selbst veranlasst worden. Dass die getrennte Garantieleistung möglich, beweise doch, dass eine bekannte Hamburger Firma die Bremer Beschlüsse ohne weiteres acceptiert habe. Verteuert dürfe die Ware nicht werden. Die Verteuerung trete ja dadurch nicht ein, dass die Garantie bei bei getrennter Angabe klar wird; es müsse dahin kommen, dass ein mässiger Mindestgehalt gewährleistet werde, nicht ein Maximalgehalt. man die Bezahlung nach Gehaltsprozenten einführen, so sollte man dabei doch sehr vorsichtig und langsam vorgehen. Übrigens wolle der Käufer immer vorher wissen, wieviel er auszugeben hat; ihm würde nicht viel daran liegen, je nach Ausfall der Analyse jedes Prozent zu bezahlen.

HEIMANN-Magdeburg bestreitet, dass der Landwirtschaft damit gedient ist, wenn die Bezahlung nach Prozenten eingeführt wird. Der Landwirt verlangt in der Praxis das billigere; wenn ihm zu zweierlei Preisen nach getrennten und nicht getrennten Garantieen offeriert wird, wird er immer nach dem billigeren greifen und sich auf seine bisherigen Erfahrungen verlassen. Es wäre auch unbedingt nötig, einen Unterschied zwischen im Lande fabrizierten und von auswärts eingeführten Futtermitteln zu machen, da die Importeure nicht immer geben können, was die Landwirte wollen. Wenn aber die Importeure die getrennt gehaltenen Garantien für Protein und Fett nicht eingehen wollen, wenn sie ein Risiko ablehnen, dann kann der Grosshändler gar nichts machen; es wird dann genau dasselbe entstehen, was in der Düngemittelbranche in den letzten Jahren zu Tage getreten ist. Lassen Sie uns Preise stellen nach getrennten und nicht getrennten Garantieen; überlassen Sie es dem Händler, die Ware in dieser Form anzubieten, sich je dem Bedürfnis des Kaufenden anzupassen — die Praxis wird zeigen, wer Recht hat. Wenn der kleine Bauer betrogen werden soll, dann betrügt ihn der kleine Händler doch.

RICKMERS-Bremen erklärt, dass er aus Prinzip dem am Vormittage angenommenen Antrage nicht zugestimmt habe und zwar als Kaufmann, als Reismühlenbesitzer und als Landwirt. Er warnt davor, den Bogen zu straff zu spannen; es gäbe sehr viel Länder um Deutschland herum, die gern aufnehmen, was die deutschen Landwirte event. zurückweisen; es wäre wünschenswert, dass es bei der jetzigen Form bleibe.

Dr. Heidenbeich-Darmstadt dankt Herrn Achenbach, dass er so rückhaltlos für getrennte Analysen gesprochen hat. Redner führt dann den verschiedenen Ausführungen gegenüber aus: Wenn der kleine Händler den kleinen Bauer betrügt, so ist das doch ein Grund mehr für die kleinen Besitzer, sich zu assoziiren und als Gesamtheit dem betrügerischen Händler gegenüberzutreten; zu diesem Zwecke hätten sich ja schon die verschiedenen Genossenschaften gebildet. Er als Vertreter der hessischen Konsumvereine erkläre, dass sie in der Lage seien, dem kleineren Grundbesitzer dieselben Garantieen zu bieten, wie sie der Grossgrundbesitzer geniesse, und wenn auch Schwierigkeiten vorhanden seien, so würden dieselben sich doch beseitigen lassen. In bezug auf die Preisfestsetzung nach Prozenten frage er: wie nun, wenn pro Tag und Kopf Milchvieh 16-18 Pfd. Kraftfutterstoffe

verfüttert werden, wie beispielsweise in einzelnen sehr intensiv betriebenen Milchwirtschaften in Hessen, wenn dem Landwirt statt 9 % Fett 20 % geliefert werden? Würde nach getrennter Garantie geliefert, so habe der Landwirt eine sichere Grundlage für seine Berechnung, während bei Gehaltsschwankungen, wie sie Herr MICHAEL angegeben, wenn sie dem Landwirt nicht bekannt sind und er sich also mit seinem Futteretat nicht darauf einrichten kann, dieser zu grossem Schaden kommen könne. (Redner führt dies an verschiedenen Beispielen aus.) Es wäre gut, wenn eine gewisse Stabilität wenigstens gewonnen würde, damit der Landwirt eine sichere Grundlage für seine Berechnungen habe. Herrn Gerbel gegenüber führt Redner aus, dass die Vertragsformulare der hessischen Genossenschaften, die mit den nassauischen übereinstimmten, nicht einseitig aufgestellt seien, sondern im Einverständnis mit den Ölmüllern; die Industrie sei also nicht übergangen worden. Redner meint, der Bauer wäre durch bittere Erfahrungen darauf gekommen, misstrauisch zu sein; misstrauisch gemacht habe man ihn nicht. Redner ist der Ansicht, dass es ungemein nützlich wäre, auf Grund der heutigen Erörterungen eine Kommission zu erwählen, um die einzelnen Fragen des Weiteren gründlich zu prüfen.

Vorsitzender: Dieser Vorschlag scheine ihm sehr angebracht; es habe eine so vielseitige Aussprache stattgefunden, dass die Ansichten genügend geklärt seien, so dass die Kommission mit Nutzen werde arbeiten können.

AHRENS-Stettin ist dafür, dass durch Namensaufruf konstatiert werde, in welchem Sinne die Kommission beraten soll, damit dieselbe dann eine Direktive habe.

Professor Dr. Schultze-Braunschweig: seiner Ansicht nach würde die Kommission sämtliche hier besprochenen Vermittelungsvorschläge zu prüfen haben.

(Ein Antrag auf Schluss der Debatte wird abgelehnt; es. wird aber die Rednerliste zu Punkt b1 geschlossen.)

BIRNERT-Quedlinburg: Bei der Nichttrennung der Garantieen würden Streitigkeiten vermieden; häufig träte ja auch eine Wertvermehrung ein, so dass im allgemeinen weder Produzent, noch Konsument, noch Händler übervorteilt würden.

Dr. PFEIFFER-Göttingen erörtert noch des Weiteren, welchen Nachteil ein Fehlen von Fett oder Protein für den Landwirt habe, selbst wenn das Fehlende durch ein entsprechendes Mehr des anderen Stoffes aufgewogen werde. Kommt zu der Forderung der getrennten Garantie.

GERBEI-Mannheim bestreitet entschieden, dass die Preise für Öl und Kuchen auf das Pressen Einfluss hätten, erörtert den Gang der Fabrikation, kommt dann nochmals auf die Verhetzung der Landwirte zu sprechen und führt einzelne Fälle an, die er als Beweis für seine Behauptungen bezeichnet. Sodann geht Redner auf die von ihm seiner Zeit gemachten Erfahrungen in seinem Fabriklaboratorium ein, welche ihm die entgegengesetztesten Resultate von gleichmässigen Proben geliefert hätten. Es sei auch beispielsweise in England nicht üblich, Garantien oder gar getrennte Garantieen zu geben. Dem Käufer müsse eigentlich die moralische Garantie des ihm als reell bekannten Lieferanten genügen, wie denn auch die Harburger Fabrikanten nach diesem Grundsatze keine Garantie leisten.

Professor Dr. Freshnius-Wiesbaden konstatiert, dass ein ernstlicher Widerspruch gegen die getrennten Analysen nicht erhoben worden sei. Auf den Standpunkt könne er sich nicht stellen, dass man daran nicht rühren solle, weil doch nichts zu machen sein werde; im Gegenteil, er müsse stets wieder darauf zurückkommen, dass der Landwirt bestimmte Futtermittel mit bestimmten Gehalten in getrennter Angabe mit grösserem Vorteil kaufe; wenn die Zahlen für die Garantien zu sehr in die Höhe gegangen seien, so sei dies nicht Schuld der Landwirte, sondern der kaufmännischen Konkurrenz.

Kommissionsrat Boas-Bromberg: Er sei 15 Jahre Landwirt gewesen und sei daher sehr dafür, genaue Normen für den ganzen Handel mit Futtermitteln festzustellen. Eine Kleinigkeit sei es nicht für den Händler, zwischen dem Fabrikanten und dem Konsumenten zu stehen, und schon aus diesem Grunde würde er mit Freuden eine Verbesserung des Futtermittelhandels begrüßen. Redner teilt die Bauern ein in vertrauensselige und in neunmal kluge. Beiden könne der Zwischenhändler nur dann gerecht werden, wenn auch ihm für seine Rechtlichkeit die Basis einer Gehaltsgarantie vom Fabrikanten geboten werde. Er weist die Rickmers'schen Ansichten zurück und empfiehlt den Herren Seestädtern, von ihrem Koturn herabzusteigen und sich mit den Prinzipien, die der Zwischenhandel, um anständig bleiben zu können, verfolgen muss, einzerstanden zu erklären. Das Suum cuique werde am besten gewahrt durch die Bezahlung nach Prozenten.

ACHENBACH-Hamburg ist nicht für die Bezahlung nach Prozenten, sondern für Bezahlung nach Mindestgarantieen.

Katz-Kassel giebt als Importeur und Händler zu, dass alles Verlangte durchführbar sei; der Händler ist dann, wenn ihm der Fabrikant nicht zustimmt, derjenige, welcher dem Landwirt die Garantie giebt; dafür lässt er sich aber höher bezahlen. Bei der Prozentbezahlung trägt der Landwirt unbedingt die Kosten. Redner rät dazu, es in dieser Beziehung beim Alten zu belassen.

von Lochow-Petkus erwidert Herrn Heimann, dass die kleinen Händler, welche betrügen, schon gefasst werden würden, wenn es mit der Bildung von Genossenschaften so weiter fortgeht, wie es den Anschein hat. Die Konsumvereine vermehren sich fortwährend und werden den kleinen Landwirt schon schützen. Für die Händler und Importeure ist der Umstand nicht zu unterschätzen, dass die landw. Kreise fähig sind, viel mehr Handelsfuttermittel aufzunehmen, als jetzt verbraucht werden. Bei einem event. Verkaufe nach Prozenten ist er der Ansicht, dass der Landwirt wohl zuerst die Kosten tragen werde, dass aber hernach der Wert ein fest bestimmter sein werde. Die Landwirtschaft wolle ja auch nichts geschenkt haben. Es wäre ein sehr erstrebenswertes Endziel: "der unbedingte Kauf nach Prozenten ist der beste und sicherste Weg für die Verhinderung des Betruges der kleinen Gutsbesitzer".

Nach einigen Auseinandersetzungen der Herren MICHAEL, ACHENBACH und HEIMANN, welche mehr persönlicher Natur sind, spricht Freiherr Dr. v. Canstein-Berlin seine Genugthuung darüber aus, dass jeder Teilnehmer der Versammlung seinem Herzen habe Luft machen können; dabei seien die Wünsche der einzelnen Gruppen ganz klar zu Tage getreten. Er wolle nicht noch einmal resümieren, sondern stelle nur die Frage: "Ist die Sache

schon so weit gereift, dass getrennte Analysen gewährt werden können?" worauf dreierlei Antworten ergangen sind: 1. unbedingt bejahend; 2. zum Teil bejahend und 3. verneinend. Er stimme dem Antrage des Herrn Dr. Heldenreich zu, eine Kommission zu wählen, die die Frage auf Grund der heutigen Aussprachen noch einmal prüft und einer s. Z. zu berufenden Versammlung Bericht erstattet.

(Von der Wahl einer Kommission wird bis nach Erledigung der folgenden Punkte Abstand genommen.)

Punkt b2. Umfang der zu gewährenden Garantie in bezug auf Unverdorbenheit, Gesundheit, Reinheit an fremden, schädlichen, wertlosen oder indifferenten Stoffen.

Professor Emmerling-Kiel: In Bremen ist von dem Verbande der Deutschen Versuchs-Stationen ein Beschluss gefasst worden, jedes Futtermittel auf Grund sorgfältiger Arbeiten in seiner Art und Natur darzustellen. Man wird dadurch dahin kommen, für jedes Futtermittel, dessen genaue Zusammensetzung zu erfahren, seinen Gehalt und die Stoffe, durch welche sie häufig verfälscht werden u. s. w. festzustellen. Diese Feststellungen sollen nach Erledigung der Vorarbeiten mit Vertretern der Industrie und der Technik vorgenommen werden. Es würde sich nicht empfehlen, den unter b 2 aufgeführten Punkt der Kommission zuzuweisen, sondern man solle den Verband der Versuchs-Stationen nur arbeiten lassen.

HEIMANN-Magdeburg: Die Frage ist doch von besonderer Wichtigkeit im Interesse der Händler und Fabrikanten; er wäre dafür, die heute zu bildende Kommission auch auf diese Punkte ihre Arbeiten erstrecken zu lassen.

Geh. Hofrat Professor Dr. Nobbe-Tharand: Eine kompetente Kommission ist bereits in Bremen gebildet worden zur grundlegenden Untersuchung sämtlicher gangbaren Futtermittel. Dieselbe soll eine Unterlage finden für die Fragen: "Wann ist das betreffende Futtermittel gut, wann nicht; wann verfälscht u.s.w." Erst wenn das Resultat dieser Untersuchungen vorliegt, dann könne eine neue Kommission über die Erfolge beraten. (Die Versammlung ist hiermit einverstanden).

Auf verschiedene Anfragen erklären sodann die Herren Professor Dr. Schultze und Professor Dr. Emmerling sich bereit, bei Analysen-Differenzfällen auf persönliche Anfragen hin Aufklärung zu geben. (Diese Erklärung soll in das Protokoll mitaufgenommen werden.)

Dr. MULLER-Berlin fragt an, ob seine Ansicht zutreffe, dass die Arbeiten der Versuchsanstalten ein für sich abgeschlossenes Resultat geben würden, dass aber das Ergebnis der Arbeiten und der vom Verbande der Versuchs-Stationen zu pflegenden Beratungen auch die Grundlage für die späteren Kommissionsberatungen bilden würde? (Die Versammlung bestätigt die Richtigkeit dieser Annahme.)

Punkt b 3. Art der Kenntlichmachung des Garantieinhaltes bei den einzelnen Futtermitteln und bei den jeweilgen Kaufabschlüssen.

· Professor Dr. Schultze-Braunschweig erklärt, dass er sich bei der Bearbeitung dieser Frage an die Normen angelehnt habe, welche in der Düngerbranche vor einiger Zeit angenommen seien, wo auch dreierlei Gruppen ihre Interessen berücksichtigt haben wollten. Er hebt hervor, dass es schwierig sei, die Säcke, in denen Futtermittel sich befinden, kenntlich zu machen, und beleuchtet die verschiedenen Vorschläge: Jede Fabrik solle z. B. eine bestimmte Marke führen oder ihre Firma aufdrucken, ferner die Einzel- oder Gesamtgarantie angeben, eventuell auch die Säcke plombieren. Er wäre dafür, dass die Bestimmungen und Abmachungen auf den Rechnungen genügten; es wären dies aber Alles Spezialsachen, die in der Kommission ebenfalls erledigt werden könnten; eine Verständigung in derselben würde nicht ausbleiben.

HEIMANN-Magdeburg: Es müsse ein Unterschied zwischen importierten und hier im Lande fabrizierten Futtermitteln gemacht werden; eine übereinstimmende Behandlung werde unmöglich sein.

ACHENBACH-Hamburg erklärt, dass in seiner Fabrik schon seit langer Zeit jeder Sack mit einer Plombe versehen würde, welche die Bezeichnung der Qualität, seine Handelsmarke und seine Firma trage, und dass demnach die Sache durchführbar sei mit Ausnahme von amerikanischem Baumwollsaatmehl und Kuchen, weil diese importierten Waren meist direkt von der Schiffsseite oder vom Landungsquai in's Inland verladen würden und deren Plombierung am Quai zu viele Kosten und Aufenthalt verursachen würde.

Ahrens-Stettin glaubt nicht, dass es durchführbar sei, jedenfalls nur bei gangbaren Futtermitteln.

RICKMERS-Bremen: Da der Fabrik kein genügender Schutz ihrer an Säcken u. s. w. angebrachten Firmen (Angaben, Plomben u. s. w.) zur Seite stehe, sei er nicht für Annahme dieser Vorschläge.

Professor Dr. Schultze-Braunschweig erklärt, dass es selbstverständlich sei, solche Futtermittel auszuscheiden, die sich nicht in der oben geschilderten Art versenden lassen. Übrigens würde, selbst wenn die Kommission zu negativen Resultaten kommen sollte, auch dies ein Vorteil sein, da die Beratungen zur Klärung der Sachlage beitragen würden.

BIERNATZKI-Voorde hält ein Verfahren für erwünscht, wie es von einigen Firmen sehon ausgeführt werde, derart, dass die Säcke wieder gebraucht werden könnten.

GERBEL-Mannheim: Die Hauptsache ist, dass jeder Konsument weiss, woher die Ware sei, ohne dass deshalb die Händler umgangen zu werden brauchen, denn diese seien für den Fabrikanten häufig nicht zu entbehren. Plombieren würde Verteuerung erzeugen; er sei mehr für Marken oder Fabrikzeichen.

Dr. Freiherr von Canstein-Berlin: Die Debatte habe sich über 2 Punkte erstreckt: 1. ob auf den Säcken bezw. den Futtermitteln selbst Angaben zu machen möglich sei; 2. ob bei den jeweiligen Kaufabschlüssen die Garantieen angegeben werden müssen und event. wie (Fakturen, Rechnungen). Bei der zweite Frage ist vollständiges Einverständnis dahin erzielt, dass dies erstrebenswert sei. Die erste ist nur durch Kommissionsberatung zu erledigen.

KATZ-Kassel: Der Kaufmann muss als sein geistiges Eigentum betrachten, woher er die Ware bezieht, und darf das dem Landwirt nicht verraten. Häufig kann der Händler dem Landwirt gar nicht die Ware liefern, die dieser haben will. Er liefere ihm dann gleichwertige Ware aus anderen

Fabriken. Er komme zu dem Resultat, dass es nach der jetzigen Methode dem Verkäufer schon obliegt, dem Käufer Garantieen unaufgefordert zu geben.

Dr. Heidenreich-Darmstadt erklärt, dass alle Erörterungen ihn in der Ansicht bestärkt haben, nur eine Kommission könne die angeregten Fragen zur Zufriedenheit aller Anwesenden erledigen. Es seien zu viele Einzelfragen, die dabei in Betracht kommen.

(Nach kurzen Bemerkungen der Herren Gerbel, von Canstein und des Vorsitzenden wird die Frage gleichfalls der Kommission zur weiteren Prüfung überwiesen.)

(Schluss der Sitzung 3 Uhr).

#### Zweiter Tag. Berlin, 16. Januar 1891.

Vorsitzender von Langsdorff-Dresden eröffnet die Sitzung und macht zunächst Vorschläge zur Bildung der am gestrigen Tage beschlossenen Kommission. Darnach sollen je zwei Vertreter der anwesenden Interessenten-Gruppen (nebst je einem Stellvertreter) in die Kommission gewählt werden. Die geschäftliche Führung würde der Deutsche Landwirtschaftsrat übernehmen. Vorsitzender bittet, in den einzelnen Gruppen die Wahlen im Laufe des Tages vorzunehmen. (Die Versammlung ist damit einverstanden).

Zu Punkt c. 1 der Tagesordnung (Einheitlichkeit der Analysenmethoden) referiert sodann

Dr. Stutzer-Bonn. Derselbe führt aus, dass eine der ersten Aufgaben des Verbandes der landw. Versuchs-Stationen darin bestanden habe, einheitliche Methoden zur genauen Untersuchung der Futtermittel festzustellen. (Redner macht über die Arbeiten und Beschlüsse des Verbandes in dieser Beziehung eingehender Mitteilungen). Zur Zeit stellten sich ja öfter noch verschiedene Irrtümer heraus, die erst vollständig beseitigt werden könnten durch einheitliche Verfahren. Hinsichtlich solcher Bestandteile wie Protein und Fette könnten heute kaum noch wesentliche Differenzen vorkommen. Sollten Ungenauigkeiten vorkommen, so wird eine Aufklärung vom Vorstande der Versuchs-Stationen sehr gern vorgenommen werden. (Die Diskussion beschränkt sich im weiteren Verlauf nicht auf Punkt c. 1, sondern greift auf die allgemeineren Verhandlungen des gestrigen Tages zurück.)

ACHENHACH-Hamburg plädiert für Standards in der Ölkuchenbranche. Es wäre sehr leicht möglich, die Kuchen nach Fettgehalt und Art in Prima-, Mittel- und minderwertige Ware zu sondern.

Prof. Dr. Schultze-Braunschweig. Es seien die Versuchs-Stationen sehr hart angegriffen worden. Man befinde sich da in einer grossen Unkenntnis und wisse offenbar nicht einmal, dass sich der "Verband der Versuchs-Stationen" gebildet und seit 5 Jahren auf dem hier in Rede stehenden Gebiet gemeinsame Arbeiten ausgeführt habe. Wenn die Herren die Anstalten vorher kennen lernen würden und sähen, wie auf den Versuchs-Stationen gearbeitet wird, dann würden sie zu anderen Ansichten kommen. Es sei ein grosses Glück, wenn verschiedene Methoden zur Orientierung vorhanden seien, und er erkläre einem Vorredner von gestern gegenüber, dass nicht nur zwei, sondern sogar drei durchaus zuverlässige Methoden zur Feststellung des Stickstoffes in Anwendung seien. Redner geht auf die

Methoden namentlich auch der Fettbestimmung näher ein und weist alle Rekriminationen zurück, die auf ältere, nicht mehr gebräuchliche Methoden zurückgriffen. Wenn jetzt Fehler entdeckt würden, so brauche man nur den Stationen zu sagen, das und das scheine unrichtig zu sein, und dieselben würden gern die Hand bieten, um event. Fehler herauszusuchen und zu verbessern. Häufig liegt es ja nur daran, dass den Versuchs-Stationen schlechte Muster oder in zu kleinen Mengen, wobei geradezu die Fehler provoziert würden, eingesandt werden. Auch Herrn Direktor GERBEL müsse er erwidern, dass man sehr wohl 4 verschiedene Resultate aus einem Ölkuchen erzielen könne, da derselbe am Rande und in der Mitte, oben und unten von verschiedener Qualität sein könne. Es komme da wesentlich auf die Probenahme an. Übrigens möge man doch die Ölkuchen nicht als sonebensächlich für die Fabrikation hinstellen; oft hänge die ganze Existenzfähigkeit der Fabriken vom guten Verkauf der Ölkuchen ab. Die Fabrikauten müssten es sich angelegen sein lassen, eine gleichmässige Ware herzustellen; es müsse das gehen, ohne irgend welche Mehrkosten herbeizuführen. Es sei selbstredend, dass die wiederholte Probenahme nicht dasselbe Resultat ergebe, wenn die Ölkuchen absolut unegal seien; in solchem Falle wird man oft von einem Olkuchen verschiedene Muster verlangen. Für den Fabrikanten müsste eine Gleichmässigkeit doch ebenso erwünscht sein, wie für den Landwirt. — Redner geht sodann auf den Kauf von Baumwollsaatmehl ein. Der Kaufmann kaufe ein, wie gestern gesagt sei, ohne die Warezu sehen. Statt nun, wenn ein Mindergehalt sich ergiebt, zu sagen, ich kann die Waare nicht mit dem garantierten Gehalt liefern, zieht er vor, abzuwarten, ob durch Analysen unrichtige Lieferung bewiesen wird, indem er hofft, dass er sehr häufig nicht untersucht wird. Ein solches Verfahren müsse als entschieden unzulässig bezeichnet werden. Redner spricht dann des Weiteren noch über die zur Sprache gebrachten und bemängelten Kontrolanalysen, er meint, es sollten die Kontrolanalysen nur recht häufig zur Ausführung gebracht werden. Es gäbe noch eine ganze Anzahl Punkte, die durch eine Aussprache in's Reine gebracht werden müssen. Selbstverständlich sei, dass seitens der Versuchs-Station den Herren jedes Entgegenkommen würde gezeigt werden, denn wenn auf der einen Seite Existenzfragen auf dem Spiele ständen, so auf der anderen Seite die Frage der wissenschaftlichen Ehre. Man möge deshalb sich unterrichten und prüfen, ehe man mit Anklagen an die Öffentlichkeit trete.

ACHENBACH-Hamburg erklärt, dass er seitens der Versuchs-Stationen bisher immer zufriedengestellt worden sei. Er müsse aber dem Vorredner entgegnen, dass eine Verbesserung der Fabrikation wohl kaum durchgeführt werden könne, da ja meist Importwaren in Frage stehen und man doch auf indische, französische oder amerikanische Fabriken nicht einwirken könne. Der Importeur werde auf Lieferung verkaufen und Garantien auch fernerhin bieten müssen, ohne die Ware zu sehen. Es ist dies aber nur möglich, wenn möglichst minimale Garantien verlangt und geboten werden.

Direktor Gerrel-Mannheim. Die Besprechung solle doch Gelegenheit zur Aussprache geben, und eben deshalb habe er bestimmte Fälle zur Sprache gebracht, die wohl schon älteren Datums seien. Redner erklärt, dass bei den süddeutschen Firmen eventuelle Differenzen immer prompt bezahlt würden. Die Schwierigkeit liege in den Probeziehungen, die von den Empfängern oft recht schlecht ausgeführt würden. Redner ist entschieden gegen den Zwang, der den Fabrikanten hier auferlegt werden soll.

Katz-Kassel spricht den Vertretern des Verbandes der Versuchs-Stationen für ihr Entgegenkommen in betreff der Nachuntersuchungen seinen Dank aus und hofft, dass die Versuchs-Stationen wie die Landwirte, so auch die Händler, bei Analysen zu schützen wissen werden. Er wird bei Unregelmässigkeiten den Versuchs-Anstalten das Material jedes Mal übersenden. Er habe bisher allerdings annehmen müssen, dass die Analysenmethoden doch verschieden seien. Ihm selbst sei es beispielsweise passiert, dass eine vorschriftsmässig aus einem angekommenen Steamer gezogene Probe Baumwollsaatmehl in Göttingen 56,38%, in Münster 55,88%, und in Halle 59,18%, Fett ergab. Dass solche Differenzen den Kaufmann beunruhigen, wo doch der Geldbeutel in Frage steht, sei natürlich. Übrigens ist Redner dafür, dass der Fettgehalt überhaupt niedriger garantiert werde, da der Fettgehalt thatsächlich in den Rohprodukten zurückgegangen sei.

BIERNATZKI-Voorde wendet sich gegen die gestrigen Ausführungen des Herrn Achenbach. Ein Verfahren, wie derselbe es als möglich und vielleicht als üblich dargestellt habe, sei schwer in parlamentarischer Weise zu bezeichnen, jedenfalls müsse es als unzulässig erachtet werden. Gegenüber der Möglichkeit, dass solches Verfahren häufig Anwendung finde, glaubt Redner im Interesse der Landwirte erklären zu müssen "da die Importeure sich in der Lage befinden, Ware zu verkaufen, die sie noch gar nicht gesehen haben und nach der Erklärung des Herrn Achenbach dadurch öfter verleitet werden, ungünstigenfalls minderwertige Futtermittel zu verkaufen, so sei als Schutz für die Konsumenten in solchen Fällen die Verpflichtung der Importeure zu fordern, vor der Lieferung den Mindergehalt anzugeben und die Preise auf's Neue entsprechend zu vereinbaren".

Kux-Hamburg entgegnet Herrn Biernatzki, dass sich die Achen-Bach'schen Angaben nur gegen die hohen Gehaltsgarantien gewendet hätten.

Prof. Dr. Fresenus-Wiesbaden. Einer Nachkontrole müssen genau dieselben Muster zu Grunde liegen, wie der ursprünglichen Analyse, sonst ist es Zufallssache, welche Resultate erhalten werden. In bezug auf die von Herrn Katz angeführten Zahlen erbittet sich die Futtermittel-Kommission des Verbandes der Versuchs-Stationen Muster zur Nachkontrole, um eventuell die Fehler festzustellen. Er wäre dafür, dass nicht allein das Muster, welches der Empfänger zieht, ausschlaggebend sei; es müsste dem Verkäufer auch ein Muster zugesandt werden, und wenn dieser findet, dass die Probenahme offenbar zu bemängeln sei, dann müssten auf's Sorgfältigste neue Muster gezogen werden, am Besten vom Käufer und Verkäufer gemeinschaftlich, vielleicht binnen 8 Tagen. Das Resultat der dann folgenden Untersuchung würde bindend sein.

Dr. HEIDENBEICH-Darmstadt hat den Eindruck gewonnen, dass, wenn der Zweck erreicht werden soll, den Professor Schultze hier dargelegt habe, die Importfirmen den Vorgängen auf dem Gebiete der Agrikulturchemie mehr Aufmerksamkeit schenken müssten. Er macht auf das literarische Organ der Versuchs-Stationen aufmerksam.

ACHENBACH-Hamburg wendet sich gegen die Art der Erklärung des Herrn Biernatzki und weist den Vorwurf zurück, dass irgend ein Betrug beabsichtigt sei, wenn der Grosskaufmann Garantien giebt, ehe er die Ware gesehen hat, da viele Landwirte und besonders landw. Genossenschaften (auch Kiel) schon im Sommer Lieferungs-Offerten für die ganze Wintersaison mit Gehaltsgarantie verlangten. Es sei aber klar, dass der Importeur im Sommer die Ware, die er auf Winterlieferung verkaufe, nicht gesehen haben könne. Frische Ware wolle natürlich der Landwirt haben; es würde aber z. B. die neue Baumwollsaaternte in Amerika erst im August eingebracht und die Erstlinge von Baumwollsaatmehl und Kuchen neuer Ernte würden erst im Oktober von den dortigen Mühlen abgeladen. Der Importeur müsse, weil die Käufer die Gehaltsgarantie verlangten, das Risiko auf sich zu nehmen, obgleich er viel lieber Ware verkaufen würde, die er in Händen haben und vorher analysieren lassen könnte.

Dr. Pfeiffer-Göttingen bittet Herrn Katz, die von ihm mitgeteilten Fälle doch des Näheren dem Verbande der Versuchs-Stationen bekannt zu geben, damit Aufklärung geschafft werde.

Vorsitzender erklärt, dass er die Ausdrucksweise des Herrn BIRE-NATZEI nicht habe als unparlamentarisch ansehen können, bittet aber, aus den Ausführungen jede Schärfe und Verdächtigung fern zu halten.

HEIMANN-Magdeburg protestiert gleichfalls gegen BIERNATZKI'S Ausführungen. Sodann weist Redner auf die Schwierigkeit und Unzulänglichkeit der Probenahme auf dem Lande hin, wenn die unteren Beamten oder der Inspektor vor Zeugen die Probe prüfen sollen. Ferner macht Redner auf die Kosten aufmerksam, welche die Untersuchung eines jeden Waggons ergeben würde.

KATZ-Kassel weist gleichfalls die Angriffe des Herrn BIERNATZKI zurück. Dieselben seien unmotiviert. Gerade die Importeure seien so vorsichtig wie möglich, sie garantieren nur, wo sie es verantworten können, und bei Differenzen weigere sich kein Kaufmann zu bezahlen, wenn er Unrecht habe. Er selbst könne anführen, dass er in einem Jahre 10000 Mk. Differenzgelder bezahlt habe. Man solle doch nicht unnötig Misstrauen erwecken.

Ahrens-Stettin wendet sich gleichfalls gegen die Ausführungen Herrn Biernatzki's. Im allgemeinen ergäben die Analysen meist einen besseren Gehalt, als garantiert worden sei.

Andrae-Limbach. Die Landwirtschaft hat selbstverständlich die Pflicht, gute Proben zu ziehen. Für seine Person habe er das Gefühl, dass die Landwirte genügend geschützt seien, wenn wirklich schlechte Ernten den Ölkuchengehalt verringern. Die Möglichkeit der Untersuchung habe ja ein jeder.

BIERNATZKI-Voorde. Er habe in seiner Erklärung das reelle Geschäft absolut nicht angegriffen, sondern nur in einem bestimmten Falle verlangt, dass der Verkäufer Mindergehaltsdifferenzen vorher anzeige.

Vorsitzender ist der Ansicht, dass man durch den Verkauf nach Prozentgehalt allen Schwierigkeiten aus dem Wege gehe. Derselbe würde sich vielleicht nicht in naher Zeit, aber später sicher durchführen lassen und auch beim kleinen Landwirt einzubürgern sein.

Prof. Dr. Emmerling-Kiel bezieht sich auf die von Herrn Achenbach berührte Unterscheidung der Qualitäten der Ölkuchen etc. Man könne es den Versuchs-Stationen nicht zum Vorwurf machen, wenn sie bei solchen Feststellungen zum Teil den subjektiven Momenten, wie Geruch und Geschmack, ein Gewicht einräumen. Dieselben seien aber bestrebt, objektive Methoden auch für die Prüfung der Qualität aufzufinden.

HEIMANN-Magdeburg glaubt, dass Herrn BIERNATZKI'S Angriffe wohl eine Folge einer Ausserung des Herrn Achenbach gewesen seien, die er allerdings als unachtsam bezeichnen müsse. Jedenfalls handle es sich dabei um eine ganz einseitige Ansicht des Herrn Achenbach. Er selbst sei auch dafür, dass Differenzen vergütet werden; man müsse dann aber auch verlangen, dass bei getrennter Garantie und beim Verkauf nach Protein- und Fettgehaltsprozenten der Mehrgehalt vergütet werde.

(Die Diskussion zu Punkt III c. 1 ist damit erledigt.)

Punkt c 2. (Analysenspielraum.) — Prof. Dr. Emmerling-Kiel. Es seien hier verschiedene Fehler erörtert worden, z. B. die ungenügende Verpackung, schlechte Probenahme u. dergl., aber auch wenn alles dies tadellos ist, könne man die Beobachtung machen, dass Fehler möglich sind. Es könne dies hervorgerufen werden durch Nichtübereinstimmung in den Apparaten, Gewichten, Glasgefässen etc. der Versuchs-Stationen. Deshalb sei es nötig, um den Verkäufer wie den Käufer für Fehler nicht mitbezahlen zu lassen, eine gewisse Latitüde festzustellen. Der Verband der Versuchs-Stationen hat bei Rohprotein einen Mindergehalt von  $1^1/2^0/0$ , bei Fett von  $1/2^0/0$ 0 als Latitüde festgestellt. Falls der Mindergehalt nicht grösser ist, soll keine Entschädigung gerechnet werden; übersteigt derselbe jedoch die angegebene Prozentzahl, so soll der volle Fehlbetrag in Anrechnung gebracht werden. Wenn freilich eine Form gefunden wird, die Futtermittel nach Gehalts prozenten zu kaufen, dann würde die Latitüde selbstverständlich fortfallen.

ACHENBACH-Hamburg meint, dass der gewissenhafte Kaufmann gegenüber demjenigen, der sich auf die Latitüde verlässt, mehr im Nachteil sei, und spricht sich für eine nur kleine Latitüde aus.

Es entspinnt sich eine kurze Geschäftsordnungsdebatte über die Frage, ob die Besprechung des Punkt c 2. 3. 4. nicht an den Schluss der Verhandlung gestellt werden solle. Die Versammlung beschliesst die Zurückstellung und geht daher zur Besprechung des Punkt c 5 über, betreffend

Einheitliche Bestimmungen über Probenahme.

Prof. Dr. Schultze-Braunschweig hat dazu die im Anhang mitgeteilten Vorschläge unterbreitet, zu welchen derselbe noch einige Erläuterungen giebt. Redner schickt voraus, dass er lediglich die technische Seite ins Auge gefasst habe und dass er voraussehe, dass noch eine grosse Anzahl Wünsche aus der Versammlung würden laut werden, die er aber bitte, der Kommission zu weiterer Beratung zu überweisen. Redner geht sodann auf die einzelnen Bestimmungen ein.

1. Ölkuchen. Bei der Ausführung seiner Vorschriften lagen die Probenahmevorschriften seitens der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft vor. Wenn Redner zu abweichenden Resultaten gekommen sei, so sei dies nicht dahin aufzufassen, als ob er an denselben eine Kritik ausüben wolle. Aber die Anwesenden seien ja dazu hier, sich auszusprechen, und wenn von einer so hochachtbaren Gesellschaft diese Probenahmebestimmungen in die Welt geschickt worden seien, so könne Redner nicht anders, als seine Meinung hier aussprechen, wenn sie auch abweiche. Er habe für die Probenahme 12 Kuchen im Gegensatz zu den 5 der Landwirtschafts-Gesellschaft angenommen. Alle Analysen verlieren an Wert, wenn nicht eine ordentliche

Probenahme erfolgt, daher erklärt sich die grössere Zahl. Er ist ferner gegen die Zerkleinerung, wie die D. L. G. sie vorschreibt. Die beste Form sei immer die ursprüngliche, damit man nicht ein mehliges Produkt erhält, namentlich wenn auf Verdorbenheit untersucht werden soll. Es würde da vielleicht schwer sein, Würmer oder Pilzwucherungen zu finden. An der Unverdorbenheit der Ware habe der Landwirt aber ebenso wie der Zwischenhandel ein grosses Interesse, und man müsse deshalb auch die Möglichkeit haben, die Unverdorbenheit festzustellen. Auf kleinen Gütern sei es schwer, gute Proben herzustellen, wenn man an der Vorschrift des Zerkleinerns festhalte. Viele Kuchen lassen sich gar nicht ohne weiteres zerkleinern, z. B. russische Sonnenblumenkuchen. Würden nicht auf das Vollständigste und Sorgfältigste die verschiedenen Absiebungen wieder zusammengemischt, so erhalte man ein Produkt, welches ein ganz falsches Bild von den Futtermitteln liefere. Beim Zwischenhandel wäre dieses Zerkleinern eher möglich, da derselbe sich passende Mühlen, die nicht teuer seien, beschaffen könne. Das beste wäre ja allerdings, wenn die Versuchs-Stationen die ganzen Ölkuchen zur Untersuchung bekämen, was ja aber aus bestimmten Gründen nicht angehe. Redner sei dafür, dass mindestens wallnussgrosse Stücke zur Untersuchung eingeschickt werden, da diese Art der Zerkleinerung auch von den kleinen Bauern gemacht werden könne, auch etwa anhaftende Würmer und Pilzrasen dadurch nicht unkenntlich gemacht würden.

Wölbling-Berlin berichtet über die Entstehung der Probenahme-Vorschriften bei der D. L. G., die nach Rücksprache mit verschiedenen Vorstehern von Versuchs-Stationen und zu dem Zwecke nur aufgestellt worden seien, während der Zeit, wo noch keine endgültigen Vorschriften seitens aller berufenen Vertreter und Interessenten dieser Branche vorhanden seien, für den Geschäftskreis der Futterstelle eine Einheitlichkeit des Verfahrens zu schaffen.

Achenbach-Hamburg spricht sich zustimmend über die Schultzzischen Vorschriften aus, die er musterhaft findet, und fragt, ob nicht die Anwesenheit von Zeugen in denselben vorgeschrieben werden könne.

Prof. Dr. Schultze-Braunschweig erwidert, dass er schon in seinem Vortrage hervorgehoben habe, wie er nur die Technik der Probenahme hier vorführen wollte. Alle anderen Verhältnisse sollten durch die Kommission besser erst vereinbart werden.

Direktor Gerbel-Mannheim meint, dass die Probenahme sehr gut und zu Aller Zufriedenheit von statten gehen würde, wenn man nur mit den grossen, intelligenten Gutsbesitzern zu thun hätte; bei den kleineren Landwirten dagegen bezweifie er die Durchführbarkeit der Vorschriften. Redner fragt, ob es nicht angezeigt wäre, die Bemusterung bezw. die Probenahme nicht allein vom Käufer in dessen Domizil, sondern auch durch den Verkäufer an des Letzteren Wohnort vornehmen zu lassen; was dem Einen recht, sei dem Andern billig, und so gut wie der Fabrikant dem Käufer trauen müsse, könne dieser ja auch dem Verkäufer vertrauen. Jedenfalls habe diese Art des beiderseitigen Probeziehens den Vorteil der Beobachtung aller wichtigen Punkte seitens geschulter Leute voraus, und es wäre dann nicht nur der Landwirt, sondern auch der Farikant geschützt.

Dr. Heidenreich-Darmstadt fragt nach der Art der Probenahme, wenn die Kuchen schon in Stücken ankommen, also nicht mehr ganz sind, wie sie z. B. in Hessen meist verkauft werden. Redner bespricht dann noch die bei den hessischen Konsumvereinen bestehenden Bestimmungen.

AHRENS-Stettin: Die Probenahme müsste sofort, mindestens innerhalb zweier Tage geschehen. Die Bescheinigung durch Zeugen sei oft sehr problematisch. Am besten wäre es jedenfalls, wenn die Versuchs-Stationen ihre Analysen auf Grund der Proben vornähmen, welche sich bei der Probenahme durch Vereidigte am Abgangsorte ergeben.

von Lochow-Petkus ist dafür, nur Kuchen in Schrotform zur Versendung zu bringen, da dann einmal dem Landwirth die Arbeit sehr erleichtert würde und auch die Probenahme richtig ausgeführt werden könnte.

ANDRAE-Limbach empfiehlt, als Ort für die Probenahme die Eisenbahnstation zu bestimmen. In manchen Fällen sei allerdings nur Probenahme in der Behausung resp. Wirtschaft des Käufers möglich. Ist gegen den Ölkuchenbrecher eingenommen. Derselbe ist nicht immer rein, und dann müsse die Probe doch beanstandet werden. Jedenfalls könnten dadurch wieder Differenzen zwischen Verkäufer und Käufer entstehen. Gegen die Probenahme durch den Fabrikanten sei er entschieden; nie würde der Landwirt sich eine solche Massnahme gefallen lassen. Eher wäre er dafür, drei Proben seitens des Landwirts ziehen zu lassen und davon eine zur Analyse, eine für den Fabrikanten und die dritte zur Kontrolanalyse zu bestimmen.

Prov. Dr. Fresenus-Wiesbaden: Eine ganz genaue Probenahme, die den Beifall der Produzenten wie der Konsumenten haben müsste, könnte nur durch Anstellung vereideter Probenehmer ins Leben gerufen werden. Das geht aber höchstens in Seestädten, würde auch sehr viel Geld kosten. Auf den Eisenbahnstationen würde es wohl möglich sein, Probenahmen herbeizuführen; im Übrigen müsste dem Verkäufer von jeder Probenahme eine Teilprobe zur sofortigen Erklärung übersandt werden.

MAUS-Berlin stimmt den Vorschlägen Andrak's und Fresenius' zu und spricht über die bezüglichen Verhältnisse in Hessen, wo die Bahnmeister an den Bahnstationen event. selbst die Probeziehung vornehmen.

Dr. Albert-Münchenhof ist aus praktischen Gründen gegen Probenahme auf der Eisenbahnstation, namentlich wenn dieselbe entfernt ist. Dieselbe würde auch zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Die Kuchen in Schrotform zu kaufen, müsse dem Einzelnen überlassen bleiben.

Dr. Freiherr von Canstein-Berlin erklärt, dass eine Probenahme auf den Stationen auch bei Widerstreben der Stationsvorsteher vorgenommen werden könnte; es würde nur einer Eingabe bei den Betriebsämtern bedürfen.

Direktor Gerbel-Mannheim: Auf der Bahnstation kann eine Verkleinerung nicht gut vorgenommen werden, und wenn die Fabrikanten Schrot liefern sollten, so würde das den Landwirten noch mehr kosten. Ausserdem könnten selbst die zwölf auf der Station gezogene Kuchen auf dem Transport Not leiden. Er müsse doch wieder darauf zurückkommen, dass das Recht der Fabrikanten auf Vertrauen seitens der Landwirtschaft anerkannt wird, die Probnahme also auch bei diesen stattfinden kann.

ACHENBACH-Hamburg ist für die Probenahme auf den Stationen und erklärt, dass eine Verkleinerung daselbst auch mittelst eines reinen Hammers

erfolgen könne. Dass Schrot theurer sei, als ganze Ölkuchen, erkläre sich auch aus dem Umstande, dass Ersteres gemahlen werden müsse und noch einmal gereinigt würde.

BIERNATZKI-Voorde ist gegen definitive Annahme der Eisenbahnstation als Probenahmeort, weil es häufig nicht möglich sein wird, die Probe dort zu ziehen.

Andrae - Limbach wendet sich entschieden gegen die Forderung Gerbel's, die Probenahme dem Fabrikanten zu überlassen; es sei das für den Landwirt wertlos.

Professor Dr. Schultze-Braunschweig: Sind die Kuchen in zerbrochenem Zustande geliefert, so sind Mengen, welche ungefähr 12 Kuchen entsprechen, aus verschiedenen Säcken zu entnehmen etc. Eine Reinigung des Olkuchenbrechers sei sehr leicht herbeizuführen: man brauche nur etwa 6 Ölkuchen der betreffenden Ware vorher durchzujagen. Es liegt nicht in dem Rahmen der heutigen Verhandlung festzustellen, ob die Lieferung ganzer Ölkuchen oder der Schrotform dem Landwirte zuträglicher sei; man müsse dies dem Einzelnen überlassen und eine Beschränkung des Landwirts sei hier nicht zu wünschen. Übrigens könne, um allen Wünschen gerecht zu werden, noch das Wort "Schrot" in die Bestimmungen aufgenommen werden. Eine Probenahme auf der Bahn sei ganz gut, selbstverständlich dürfte und könnte man dies nicht obligatorisch machen. Dem Direktor GERBEL erwidere er, dass eine Probenahme nur von der gelieferten Ware geschehen könne. Nie würde sich der Landwirt diesem Bestreben der Fabrikanten fügen, vorher auf der Fabrik Probe zu nehmen; das sei gar nicht diskutabel. Darin liegt kein Mistrauensvotum gegen die Fabrikannten, aber die Landwirtschaft würde eher auf den Bezug verzichten, als eine solche Bedingung zugestehen. Er stehe auch auf einem anderen Standpunkte als Professor Fresenius. Ob-2 oder 3 Proben zu nehmen sind, ist nur im einzelnen Fall zu bestimmen. Wenn die Probenahme der Versuchs-Station nicht richtig erscheint, dann könne dieselbe immer noch einen Mann zum Probenehmen hinschicken, vielleicht mit einem Stellvertreter des betreffenden Fabrikanten. Auf die Meinung des Prof. Fresenius, dass dem Fabrikanten nur deshalb eine Probe übersandt werden sollte, um eine spätere Bemängelung der Analyse unmöglich zu machen, erkläre er seine Meinung dahin, dass eine Probenahme unter allen Umständen als gültig angesehen werden müsse, die in den richtigen Formen stattgefunden habe. Es könnten im anderen Falle Chikanen vorkommen, überhaupt das Geschäft sehr erschwert werden; im schlimmsten Falle ist eine nochmalige Probenahme besser, als das von Prof. Fresenius empfohlene Verfahren.

Direktor Gerbel-Mannheim erklärt, dass er keinen Antrag gestellt habe, sondern seinen Probenahmevorschlag, den er noch einmal als Gebot der Gerechtigkeit klarlegt, nur zur Beachtung für die Kommissionsberatung empfehle.

KATZ-Kassel weist darauf hin, dass gesetzlich nur der Erfüllungsort für derartige Sachen, wie Probenahme, in Frage käme. Es wäre also gar nicht möglich, etwas anderes zu beschliessen.

ACHENBACH-Hamburg spricht zunächst über die Technik beim Reinigen des Schrotes. Redner äussert sodann, dass er dem Landwirt bezüglich der Probenahme Vertrauen schenke und wendet sich gegen Gerbel's Vorschlag

Im Übrigen würde er die dreifache Bemusterung nach dem Vorschlage des Prof. Fresenius acceptieren.

Professor Dr. Kuhn-Möckern glaubt, dass ebensoviel Proben zu Gunsten wie zu Ungunsten der Verkäufer aussielen, nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung also diese keine besondere Benachteiligung zn fürchten haben. Das Futtermittelgeschäft also und die Kontrole darüber beruhe auf ganz gesunder Basis. Redner spricht sodann über die Art und Weise der Probenahme in Sachsen, wo aus dem Durchschnittsmuster drei gleichwertige Teilmuster hergestellt werden, von denen eins zur Verfügung der Verkäufer gehalten werde. Träten bei Untersuchung der verschiedenen Teilmuster Differenzen auf, so sei das Mittel aus allen nicht als falsch erwiesenen Analysen als massgebend anzusehen.

Professor Dr. Fresenius - Wiesbaden: Der Landwirt müsse zur richtigen Probenahme erzogen werden, dann werde auch das Vertrauen beider Faktoren zu einander wachsen; jedenfalls möge bei den allgemeinen Bedingungen mit aufgenommen werden, dass die Versuchsanstalt eventuell zur selbständigen Probenahme Jemand entsenden kann.

Professor Dr. Schultze-Braunschweig liest die betreffende Vorschrift noch einmal vor und betont, dass die Kommission eine nähere Präzisierung und die Aufnahme nichttechnischer Forderungen noch herbeiführen könne etc. (Die Versammlung ist damit einverstanden.) — Der Redner erläutert darauf Punkt 2 der Bestimmungen. Das Probenehmen aus der Ware nach Mischung des Inhalts sämtlicher Säcke sei das Ideal, das aber in der Praxis nicht auszuführen ist, schon deswegen, weil nicht überall die nötigen Räumlichkeiten gegeben sind. Man müsse daher zum Probezieher greifen. Ein einheitlich eingeführtes Instrument ist bis jetzt nicht vorhanden. (Professor Schultze hat verschiedene Modelle vorgelegt, die er nach der Besprechung vorzeigen und erklären wird.) Zur Zeit müsse man sich begnügen, die Probe so zu nehmen, wie Redner in seinen Bestimmungen gesagt habe. Redner wendet sich dann gegen die Vorschrift der deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft, welche sagt, etwaige Zusammenballungen müssten zerdrückt werden. Gerade diese Zusammenballungen seien für die Versuchs-Stationen oft von grosser Wichtigkeit. In ihnen können Nester von allem möglichen Ungeziefer, Pilzbildungen etc. vorhanden sein. Nasse oder beschädigte Säcke müssen von der Probenahme ausgeschlossen und für sich untersucht werden. Im Ubrigen müsse die Zahl der untersuchten Säcke so gross sein, dass man in der That zu einer Durchschnittsprobe gelange. Nur dann liessen sich Entschädigungsansprüche hinreichend begründen. Über die Einsendung der Proben beziehungsweise über die Gefässe sei schon viel gesprochen und geschrieben worden. Glas zu verwenden, sei sehr schön, solches aber leicht zerbrechlich; Holz sei vielleicht besser, möglicherweise könnten durch ein Ausschreiben passende Gefässe erlangt werden. Bei Kleien oder Körnern z. B. seien durchaus luftdichte Gefässe zu gebrauchen, um den Grad der Feuchtigkeit der einzelnen Probe zu erhalten und feststellen zu können. Oft werde durch zu grosse Feuchtigkeit die Haltbarkeit beeinträchtigt, Schimmelbildung erzeugt; ausserdem bezahle Niemand gern Wasser statt Futter. Ein gewisser Prozentsatz von Feuchtigkeit sollte überhaupt nicht überschrittenwerden, wie z. B. bei der Kleie, wo 12 bis 13 % das Maximum darstellen.

BIERNATZKY-Voorde erklärt ein bei den Genossenschaften in Schleswig-Holstein eingeführtes Probesendungskästchen für sechs Proben.

Dr. Heidenbeich-Darmstadt stimmt dem bei, dass in bezug auf Probesendungen Remedur geschaffen werden müsse. Die Konsumvereine werden sich jedenfalls dafür interessieren, eine Normalversendungseinrichtung kennen zu lernen. Oft hänge die Vornahme einer Probenahme und Beantragung der Analyse von dem Vorhandensein eines passenden Gefässes für die Versendung ab.

Andrae-Limbach bezweifelt, ob die von Herrn Biernatzki geschilderte Einrichtung praktisch, stimmt Herrn Prof. Schultze bei, dass es zweckmässig sei, eine Art Ausschreiben zur Herstellung einer geeigneten Vorrichtung zu erlassen.

Professor Dr. Kuhn-Möckern ist mehr für Blechdosen und wo luftdichter Verschluss nötig ist, für Glas.

Professor Dr. Fresenius-Wiesbaden macht noch auf Steinkrüge aufmerksam; ist der Ansicht, dass diese Frage zu erledigen wohl Sache der Kommission sei.

(Schluss der Diskussion.)

Professor Dr. Schultze-Braunschweig konstatiert in seinem Schlusswort, dass Niemand gegen den zweiten Absatz der Vorschläge gesprochen habe. Letzterer wird angenommen und die Kommission mit der endgültigen Abfassung beauftragt.

Zur Besprechung gelangt demnächst der Antrag des Herrn RAMBKB-Hannover zu Punkt c. 6, die Honorare für Untersuchungen von Futtermitteln im Preise zu ermässigen.

RAMBKE-Hannover: Es ist anzustreben, dass die Kosten der Kontroluntersuchungen im ganzen Reiche einheitlich geregelt und möglichst verbilligt werden. Bei einer Verbilligung würden sich die Analysen nur vermehren. Die Vertreter des soliden Grosshandels wünschen dringend, dass eine allgemeine Vermehrung richtig ausgeführter Analysen stattfinde, damit sich das Ansehen des Grosshandels, das Vertrauen zu ihm sich mehre. Er bittet die Vorsteher der Versuchs-Stationen, sich darüber zu äussern, event. den Antrag durch eine Überweisung an die Kommission zu fördern.

Professor Dr. Schultze-Braunschweig: Er komme selbstverständlich den Grosshändlern gern in jeder Weise hinsichtlich der pekuniären Seite dieser Frage entgegen. Der Landwirtschaft werde durch Vermehrung der Analysen nur geholfen werden. Vielleicht könnten aus dieser Rücksicht Staatssubventionen in Anspruch genommen werden. Mehr sei aber zu erwarten davon, dass Fabrikanten und Händler in grösserem Massstabe, als seither, Verträge mit den Versuchs-Stationen abschlössen, dadurch würde man am ehesten zu einer Verbilligung gelangen. Schwieriger sei die Frage zu lösen, ob und wie das sehr schwankende Tarifsystem auf einheitlichen Sätzen aufgebaut werden könne. Redner giebt zu bedenken, dass hier sehr verschiedene Faktoren in dieser Frage zu entscheiden haben, bald der Staat, bald die Centralvereine, während die Versuchs-Stationen in dieser Beziehung wenig zu entscheiden vermöchten. Übrigens verweist Redner auf den Rabatt, der oft bis zu 50 % steige und also schon erhebliche Verbilligung gewähre. Selbstverständlich müsse ein Unterschied gemacht werden zwischen

dem Händler, der immer untersuchen lässt, und demjenigen, der dies nur selten thut. Jedenfalls werden die Landwirte und die Versuchs-Stationen Alles, was in ihren Kräften steht, thun, wenn die Fabrikanten und Händler durch die gewünschte Garantie und Entschädigungsleistung entgegenkommen.

HEIMANN-Magdeburg: Gerade für den kleinen Grundbesitzer ist der hohe Preis der Analysen ein Akschreckungsmittel, Analysen machen zu lassen. Er schlage die Festsetzung eines Pauschquantums vor.

SCHRADER-Alt-Landsberg ist für Herabsetzung der Gebühren, gegen kostenloses Analysieren; Redner fürchtet, dass dann Missbrauch damit getrieben wird.

Professor Dr. Kühn-Möckern erwiedert, dass dies nicht schaden würde, da nach seinen Erfahrungen sehr viele Beanstandungen von Futtermitteln nötig wären. Übrigens seien die Analysen nicht überall so teuer. Zum Beweise führt Redner die Verhältnisse im Königreich Sachsen vor, wo thatsächlich die Analysen oft mehr kosten, als dafür an die Stationen bezahlt wird. Im Allgemeinen werden von den Landwirten nur die Selbstkostenpreise erhoben.

Professor Dr. Fresenius-Wiesbaden schlägt vor, dass die Kommission hinsichtlich dieses Punktes geeignete Vorschläge machen möge; jedenfalls sei den kleinen Landwirten sehr mit der Verbilligung des Tarifs gedient.

Dr. Müller-Berlin weist auf die Beschlüsse des Deutschen Landwirtschaftsrats hin, welche darauf abzielten, es dem kleineren Landwirt zu ermöglichen, die Analysen möglichst billig ausführen zu lassen. Die Landwirte seien längst bestrebt, die Verbilligung der Analysen zu erwirken und gingen also konform in diesem Bestreben mit den hier von den Grosshändlern geänsserten Wünschen. Die Sache sei jedoch nicht mit einem Federzug zu regeln. Die Verhältnisse in den einzelnen Provinzen und Staaten seien so verschiedenartige, dass an eine einheitliche Lösung nur schwer gedacht werden könne. Dem kleineren Landwirt biete die sicherste Hilfe der Zusammenschluss zu Genossenschaften, wozu auch von allen kompetenten Seiten fortwährende Anregung ergeht. Diese Genossenschaften ermöglichen die billige und selbst kostenlose Analyse auch dem kleinen Landwirt. — Redner geht sodann auf die verschiedenen Ressortverhältnisse der Versuchs-Stationen ein und weist nach, dass eine einheitliche Tariffestsetzung wenn nicht unmöglich, so jedenfalls sehr schwer durchzuführen sein würde.

Dr. Heidenberger-Darmstadt: In Hessen liegen die Verhältnisse so, dass sämtliche Landwirte der hessischen Genossenschaften, die bei den unter Kontrolle stehenden Firmen kaufen, freie Analysen haben. Aber selbst das reiche nicht immer aus, die Landwirte zu veranlassen, ihre Futtermittel regelmässig untersuchen zu lassen, da sie vielfach zu bequem seien. Es sei Aufgabe der Genossenschaftsverbände und Konsumvereine, die Landwirte nach dieser Richtung hin zu erziehen; der Verband hessischer Konsumvereine zahle übrigens eine Aversionalsumme von 6000 Mk. für die freie Analysierung an die Versuchs-Station. Diese Summe werde zum Teil von den Grosshändlern zurückvergütet, und die Beteiligten befänden sich sehr wohl dabei.

Prof. Dr. Schultze-Braunschweig entgegnet dem Amtsrat Schulder, dass gerade für die kleinsten Besitzer, die beim Kleinhändler kaufen, jedesmalige Analysierung das Beste wäre; es werde nie dahin kommen, das zu viel untersucht wird. Die Indolenz und Vertrauensseligkeit der Landwirte sei zu gross. Sie sollten mehr als bisher solldarisch auftreten und nur von Händlern kaufen, die unter Kontrolle stehen. Aber vielfach befolgen sie den schlechten Grundsatz, möglichst billige Preise zu erzielen. Es sei indessen stets schwierig, billig und gut zu kaufen, das Richtige wäre, preis wert zu kaufen; dazu biete aber die Analyse die beste Handhabe. Kaufe man preiswert, dann braucht man auch auf Billigkeit der Analyse nicht zu sehr hinzudrängen. Übrigens müsse die Frage der Verbilligung von der der einheitlichen Gestaltung des Tarifs getrennt werden; letztere sei voraussichtlich nicht möglich.

RAMBKE-Hannover: Bei dem Kleinhandel sind die Schwierigkeiten sehr ethebliche. Er habe die ganze Frage nur anregen wollen und glaube, dass es geboten sei, dieselbe durch die Kommission eingehend durchberaten zu lassen.

Dr. Heidenreich-Darmstadt stimmt Prof. Schultze unbedingt zu. Die Genossenschaften seien berufen, dem Landwirt die Vorteile der Analyse und des Kaufes guter Waren zum Bewusstsein zu bringen. Dadurch werde auch das Interesse der Händler am besten gewahrt.

Andrag-Limbach sieht die Sache nicht als so schwierig und hoffnungslos an. Bei den einzelnen Centralvereinen werde die Sache wohl verschieden geregelt werden müssen; allein bei gutem Willen werde sich das hier verfolgte Ziel erreichen lassen. Er hofft, die Kommission werde zu einem Resultat gelangen. Man solle nur nicht mutlos auseinandergehen.

BIERNATZKI-Voorde steht auf dem Standpunkt des Dr. Heidenbeich und konstatiert, dass es auch ihm nicht einfalle, den Genossenschaften zu raten, nur billig zu kaufen.

Der Vorsitzende erwidert Herrn Andrae, dass ja eine ganze Anzahl erfreulicher Resultate heute schon erzielt worden sei, von einem mutlosen Auseinandergehen würde also nicht die Rede sein können. Vorsitzender konstatiert sodann, dass auch dieser Punkt zur weiteren Beratung an die Kommission verwiesen werden soll.

Zu Punkt c. 7. Errichtung einer Schiedsinstanz in Streitfällen begründet Rambke-Hannover den von ihm eingebrachten Antrag auf Errichtung einer Schiedsinstanz. Der Antrag sei aus Gründen der Billigkeit und Gerechtigkeit entstanden; er ist eingebracht worden, um event. ein Mittel gegen Rechtsverletzung zu finden. Man möge den Antrag als den Ausdruck eines bestehenden Missbehagens vielleicht ansehen. Aber wenn man sich in die Lage des Vorstandes des Vereins der Grosshändler versetzt, wo alle Beschwerden der Mitglieder zusammenströmen, und wenn man beachte, dass dieser dafür verantwortlich gemacht werde, wonn er nicht schaff genug vorgeht, so könne man sich erklären, wie er zu diesem Antrage gekommen sei. Die hier geführten Verhandlungen hätten ja erfreulicher Weise das etwa vorhandene Missbehagen gehoben, und wenn nach seiner Ansicht eine Notlage auch noch vorhanden sei, so glaube er deren Dringlichkeit nicht mehr betonen zu können. Erfüllt von reellem Vertrauen für den erspriesslichen Fortgang der gemeinsamen Verhandlungen ziehe er seinen Antrag zurück.

Prof. Dr. Fresenius-Wiesbaden spricht den Dank dafür aus, dass die Grosshändler der Landwirtschaft und den Versuchs-Stationen dieses Vertrauen entgegenbringen und verzichtet daher als Referent der Versuchs-Stationen zu dieser Antwere und der Westeller und der Versuchs-

Stationen zu diesem Antrage auf das Wort.

Die Versammlung beschliesst nunmehr, über die zurückgestellten Punkte 2, 3, 4 nur den Bericht des Referenten entgegenzunehmen, ohne in eine Diskussion einzutreten und auch diese Punkte der weiteren Behandlung der Kommission zu überweisen. Als Referent spricht zu diesen Punkten der Tagesordnung Professor Dr. Emmerling-Kiel.

(Damit ist die Tagesordnung erledigt.)

Vorsitzender: Zu seiner grossen Freude könne er konstatieren, dass er mit denselben Worten, mit denen er die Versammlung eröffnet habe, schliessen könne: dass man durch die gegenseitige Aussprache zu einer befriedigenden Verständigung gelangt sei, die die Weiterführung der Arbeit zu einem guten Ende erhoffen lasse.

Die Wahl für eine 14 gliedrige Kommission haben inzwischen stattgefunden. Für den Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen wurden gewählt: Prof Dr. Emmerling-Kiel und Prof. Dr. Schultze-Braunschweig. Als Stellvertreter Geh. Reg.-R. Prof. Dr. Marcher-Halle a. S.

Schluss der Sitzung 31/2 Uhr.

v. Langsdorff-Dresden, Vorsitzender. Dr. Müller, Protokollführer.

## Anhang.

### Probenahme bei den käuflichen Kraftfuttermitteln.

Vorschlag des Prof. Dr. H. SCHULTZE-Braunschweig.

Bei der Probenahme ist folgendermassen zu verfahren:

1. Bei Ölkuchen sind von verschiedenen Stellen mindestens 12 ganze Kuchen zu entnehmen; diese sind durch den vollkommen gereinigten Ölkuchenbrecher oder auf sonst geeignete Weise in etwa wallnussgrosse Stücke zu zerschlagen, und ist aus dieser zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung ein Muster von 1 Kilo zu entnehmen.

Eine weitergehende Zerkleinerung der Probe ist zu verwerfen.

2. Bei Körnern, Mehlen, Kleien und dergl. sind mittelst eines geeigneten Probeziehers, welcher in der Längsrichtung der liegenden Säcke einzuführen ist oder, falls ein solcher nicht vorhanden ist, mittelst eines Löffels oder einer kleinen Schaufel (nicht mit der Hand) aus 15% der Säcke oder mehr, mindestens aber aus 5 Säcken (bei weniger als 5 Säcken aus jedem Sack) Probe zu ziehen und zwar aus verschiedenen Schichten (nicht lediglich aus der Mitte).

Sollten diese Einzelproben 1 Kilo wesentlich überschreiten, so sind dieselben auf einem reinen, horizontal ausgebreiteten Papierbogen sorgfältig zu mischen, die Mischung in eine etwa 2-3 Centimeter hohe Schicht auszubreiten und ein entsprechender Ausschnitt im Gewicht von 1 Kilo aus der ausgebreiteten Masse zur Probe heranzuziehen. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass auch die feineren Teile, welche, wie z. B. Sand.

nach der Durchmischung sich weniger in den obersten Schichten der ausgebreiteten Probe, dagegen mehr in den untersten, direkt das Papier berührenden vorfinden, nicht zurückgelassen werden. In der Probe vorkommende Klumpen und Zusammenballungen sind nicht zu zerdrücken.

Nasse oder beschädigte Säcke sind von dieser Probenahme auszuschliessen, aus denselben ist vielmehr eine gesonderte Probenahme zu bewerkstelligen. Es ist auch zulässig, die vorgeschriebene Anzahl Säcke zu stürzen, auf einer reinen Unterlage den Inhalt zu mischen, die Mischung in eine ca. 1 Fuss hohe Schicht zu formen und daraus an verschiedenen, mindestens 20 Stellen (nicht vom Rande) mittelst einer Schaufel in der oben beschriebenen Weise Probe zu ziehen.

In wichtigen Differenzfällen ist diese Art der Probenahme besonders zu empfehlen.

Liegt die Ware in losen Haufen, so ist sie ebenfalls zunächst in eine ca. 1 Fuss hohe Schicht zu formen und daraus, wie oben angegeben, Probe zu ziehen.

Die Einsendung der Proben hat jedenfalls unter Siegel und möglichst in Blechdosen oder Glasflaschen zu erfolgen, letzteres namentlich, sofern die Bestimmung der Feuchtigkeit, wie z. B. in Körnern, Kleie und ähnl. von Belang sein kann. Übt anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen einen Einfluss auf das Körpergewicht der Tiere und auf die Zusammensetzung der Knochen aus?

II. Abhandlung.

Von

### H. WEISKE.

Bei den bereits früher mitgeteilten Versuchen 1) zur Entscheidung der Frage, ob anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen einen Einfluss auf das Körpergewicht der Tiere und auf die Zusammensetzung der Knochen ausübt, war an verschiedene Abteilungen Kaninchen als Futter Wiesenheu, Hafer und Rüben teils mit, teils ohne Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium (Na  $H_2$  PO $_4$  +  $H_2$ O) verabreicht worden. Wohl infolge des starken Heukonsums aller Abteilungen, bei dem auch der Harn der mit saurem phosphorsauren Natrium gefütterten Tiere stets noch deutlich alkalische Reaktion besass, hatte sich ein negatives Resultat herausgestellt, und es sollte daher jetzt in Anschluss an diese früheren Versuche neue mit veränderter Versuchsanordnung angestellt werden.

Als Versuchstiere verwendete man wieder Kaninchen, welche von ein und demselben Wurfe stammten. Dieselben waren am 15. Januar 1888 geboren, so dass ihr Alter bei Beginn des Versuches, am 1. Mai desselben Jahres,  $3^1/2$  Monat oder 107 Tage betrug. Trotzdem alle Tiere zuvor stets das gleiche Futter, bestehend aus Wiesenheu und Hafer, erhalten hatten,

<sup>1)</sup> Vgl. landw. Vers.-Stat. Bd. XXXIX, S. 17.

war ihr Lebendgewicht doch einigermassen verschieden; dasselbe betrug am 1. Mai

```
bei No. 0: 1750 g

" " I: 2030 " | im Durchschnitt 1930 g

" " III: 1830 " | im Durchschnitt 1930 g

" " IV: 1915 " | " " 1908 "

" " V: 2040 " | " " 1933 "
```

Diese 7 Versuchstiere gleichen Alters befanden sich während der ganzen Versuchszeit jedes für sich in einem kleinen Ställchen mit Wänden von lackiertem Weissblech, Drahtnetzboden und Vorrichtung zum Sammeln des Harns. No. I und II, ferner No. III und IV sowie No. V und VI bildeten je eine Abteilung mit ungefähr gleichem Durchschnittsgewicht. No. 0 bekam als Futter Wiesenheu ad libitum. No. I und II Wiesenheu ad libitum und Hafer in bestimmten Mengen, No. III und IV und ebenso No. V und VI erhielten die gleichen Mengen Hafer wie No. I und II. aber kein Heu. Ausserdem verabreichte man an No. V und VI zweimal täglich saures phosphorsaures Natrium von der Formel Na  $H_2$  PO<sub>4</sub> +  $H_2$ O, während No. III und IV diese Beigabe nicht erhielten. Von diesem Salz wurden bei Beginn des Versuches grössere Mengen im pulverisierten Zustande abgewogen und davon kleine Quantitäten auf dünne Kartoffel- resp. Rübenscheiben gestrichen den Tieren vorgelegt, auf welche Weise es leicht gelang, denselben dieses Salz beizubringen. Am 19. Juni und ebenso nach Beendigung des Versuches stellte man das Gewicht des noch vorhandenen Salzes fest und berechnete aus der Gewichtsdifferenz die durchschnittliche Aufnahme pro Tag und pro Tier, welche in der Zeit vom 1. Mai bis zum 19. Juni 2.4 g und von da bis zum Schluss des Versuches 1.7 g betrug. Die gleiche Anzahl Kartoffel- resp. Rübenscheiben, jedoch ohne Salzbeigabe, erhielten stets auch die übrigen 5 Versuchstiere.

Diese verschiedenartige Fütterungsweise hatte den Zweck, das Verhalten der Tiere bei Verabreichung eines Futters mit alkalisch reagierender Asche (Heu) ohne oder mit Beigabe von Hafer festzustellen und dann weiter in Vergleich zu bringen mit dem Verhalten bei einem Futter mit sauer reagierender Asche (Hafer) und zwar zum Teil unter gleichzeitiger Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium. War es schon nicht aus-

geschlossen, dass bereits die ausschliessliche Aufnahme von Hafer einen gewissen Einfluss auf das Verhalten der Tiere ausübte so musste derselbe vermutlich um so stärker hervortreten, wenn diesem Futter mit sauer reagierender Asche noch weiter saures Salz zugefügt wurde.

Von dem lufttrockenen Hafer wog man für jedes der 6 Kaninchen (No. I bis VI) bei Beginn des Versuches 1 kg ab und verabreichte hiervon täglich ganz gleichmässig an alle Versuchstiere; nachdem sie dieses erste kg verzehrt hatten, wurde wieder für jedes Tier 1 kg abgewogen u. s. w., so dass also der Haferkonsum bei allen Kaninchen ganz gleich war. Dieses Abwiegen von je 1 kg Hafer erfolgte am 1., 17. und 30. Mai, ferner am 11. und 23. Juni sowie am 7. und 24. Juli. Es betrug mithin der Haferkonsum bei jedem der 6 Kaninchen durchschnittlich pro Tag

```
vom 1. Mai bis incl. 16. Mai (16 Tage): 62.5 g
,, 17. ,, ,, 29. ,, (13 ,, ): 76.9 ,,
, 30. ,, ,, 10. Juni (12 ,, ): 83.3 ,,
, 11. Juni ,, ,, 22. ,, (12 ,, ): 83.3 ,,
, 23. ,, ,, 6. Juli (14 ,, ): 71.4 ,,
,, 7. Juli ,, ,, 23. ,, (17 ,, ): 58.8 ,,
```

Zu diesen Angaben sei noch folgendes bemerkt. Am 19. Juni starb Versuchstier No. V, nachdem es einige Tage zuvor schlecht gefressen hatte; von dem am 11. Juni zugewogenen 1 kg Hafer waren von diesem Tiere bis zum Todestag 570 g, d. i. pro Tag 72.3 g konsumiert worden. Da ausserdem Tier No. VI im Laufe des Juli weniger als die übrigen Tiere gefressen hatte, demgemäss am 24. Juli noch reichlich von dem am 7. Juli zugewogenen Hafer vorhanden war, so wog man an diesem Tage nur für No. I bis IV je 1 kg Hafer ab, so dass also nur bis zum 7. Juli der Haferkonsum bei allen Kaninchen ganz gleich gross gewesen war.

Am Schluss des Versuches wurden alle Versuchstiere getödtet und zwar No. 0 am 4., No. I am 3., No. II am 2., No. III am 1. August, No. IV am 31. und No. VI am 30. Juli 1888 Von dem zuletzt zugewogenen 1 kg Hafer hatten die verschiedenen Versuchstiere bis zum Schluss des Versuches noch folgende Mengen gefressen:

No. I in Summa: 650 g d. i. pro Tag: 65.0 g, im Durchschnitt: 67.5 g. (65.0 g) im Durchschnitt: 67.5 g.

No. III in Summa: 410 g d. i. pro Tag: 51.3 g im Durchschnitt: 47.2 g " VI " " 760 " " " " " " 33.0 g 30.0 " " " 33.0 g

Während also, wie bereits bemerkt, der Haferkonsum bis zum 7. Juli bei allen Tieren ganz gleich gewesen war, verringerte sich derselbe von da ab bei dem mit Hafer unter Phosphatbeigabe gefütterten Tier No. VI sehr erheblich und wurde in der letzten Versuchswoche auch bei den beiden mit Hafer ohne jede Beigabe ernährten Kaninchen No. III und IV nicht unwesentlich schwächer. No. VI soff stets mehr Wasser als die übrigen Tiere und produzierte viel und meist stark sauer reagierenden, klaren Harn; von dem vorgelegten Hafer frass dieses Tier in den letzten Versuchswochen nur noch die Kerne und liess die Schalen zurück. Auch bei No. III und IV war der Harn meist klar und deutlich sauer, wogegen die Tiere No. 0, I und II trüben, alkalischen Harn produzierten. 1)

Während der ganzen Versuchszeit wurden die Versuchstiere jeden Montag früh 8 Uhr gewogen und ergaben sich hierbei folgende Resultate:

Tabelle	i	(Lebendgewichte	der	Tiere).

Datum	Heu	Heu un	d Hafer	На	fer		afer H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
2000	No. 0	No. I	No. II	No. III	No. IV	No. V.	No. VI.
	g	g	g	g	g	g	g
1. Mai	1750	2030	1830	1900	1915	2040	1925
7. "	1790	2230	2000	1910	1935	2155	2010
14. "	1800	2425	2120	2025	1890	2215	2010
21. "	1825	2400	2290	2200	1780	2340	2090
28. "	1810	2590	2390	2250	1940	2430	2160
4. Juni	1890	2650	2470	<b>226</b> 0	1950	2460	2080
11,	1880	2725	<b>2500</b>	2230	1910	2360	2080
18. ,,	1835	2890	2650	<b>225</b> 0	1660	2250	1945
25. ,,	2000	3140	2760	2300	1595		1930
2. Juli	2040	3110	2820	2305	1700		1910
9. "	2070	3350	3020	2350	1770		1780
16. "	2250	3350	3170	2370	1830		1720
23. "	2412	3430	3210	2410	1870	l	1623
30. ",	2430	3550	3320	2400	1740	ł	1460
Am Todestag	<b>24</b> 30	<b>34</b> 80	3360	2320	1740	<b>216</b> 0	1460
Zu-od.Abnahme	+680	+1450	+1530	+420	<b>— 175</b>	+ 120	- 465

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Diese oben angegebenen Eigenschaften zeigte auch der nach dem Töten des Tieres direkt aus der Blase entnommene Harn.

Aus vorstehender Tabelle ist zunächst ersichtlich, dass die mit Heu und Hafer gefütterten Kaninchen No. I und II sehr regelmässig und gut zunahmen, so dass sie am Schluss des Versuches ihr Körpergewicht um 1450 g resp. 1530 g oder um 71.4 % resp. 83.6 % vermehrt hatten, wogegen das mit Heu allein genährte Tier No. 0 nur eine Zunahme von 680 g oder 38.8 % zeigt. Bei den ausschliesslich mit Hafer gefütterten Kaninchen No. III und IV macht sich ein verschiedenes Verhalten bemerkbar; während No. III langsam zunimmt und sein Körpergewicht schliesslich um 420 g oder 22.2 % vermehrt hat, bleibt das Gewicht von No. IV bis zur Mitte des Versuches ungefähr konstant, nimmt alsdann erheblich ab, steigt schliesslich wieder etwas, ist aber am Schluss des Versuches noch um 175 g oder 9.1 % geringer als zu Anfang desselben. Von den mit Hafer unter gleichmässiger Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium gefütterten Versuchs-Tieren starb No. V, wie bereits bemerkt, am 19. Juni und hatte bis zu dieser Zeit 120 g oder 6 % zugenommen; auch No. VI zeigte Anfangs eine sehwache Zunahme, behielt dann während der Mitte des Versuches ein nahezu konstantes Gewicht, nahm aber dann, besonders in den letzten Wochen, recht erheblich, nämlich 465 g oder 24.1  $^{\circ}/_{0}$  ab.

Von den am Schluss des Versuches durch Genickschlag getöteten Kaninchen wurde zunächst das Fell mit den Fussknochen abgezogen und der Magen sowie die Därme entfernt. Das Gewicht dieser vom Fell und Verdauungsapparat befreiten Tiere wurde als "Schlachtgewicht" in Rechnung gebracht. Hierauf trennte man die Knochen von den Weichteilen, brachte jeden möglichst sorgfältig präparierten Knochen sofort in ein tariertes verschlossenes Gefäss und wog schliesslich die sämtlichen Knochen mit Zähnen im frischen wasser- und fetthaltigen Zustand. Aus der Differenz zwischen dem "Schlachtgewicht" und dem Gewichte der frischen Knochen und Zähne berechnete sich weiter das Gewicht der vorhandenen Weichteile im frischen Zustande, welche hier kurz als "Fleisch" im weiteren Sinne des Wortes bezeichnet werden sollen.

Diese gesamte Fleischmasse wurde, nachdem sie unter Vermeidung von Verlusten zerschnitten worden war, in tarierte Schalen gebracht und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Alsdann füllte man die Gesamtmenge dieses trockenen

"Fleisches" in eine Büchse, übergoss sie mit Äther, filtrierte letzteren nach längerem Stehen ab, goss von neuem Äther auf und wiederholte diese Manipulation, bis die Hauptmasse des Fettes extrahiert war. Der extrahierte Fleischrückstand wurde alsdann im lufttrockenen Zustand gewogen, pulverisiert, in verschlossenen Flaschen auf bewahrt und zur Bestimmung des noch vorhandenen Fettrestes sowie des Trockensubstanz-Asche-Ca O-Mg O- und P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>-Gehaltes verwendet.¹)

Die hierbei in Bezug auf "Schlachtgewicht", frisches fetthaltiges, trockenes fetthaltiges und trockenes fettfreies "Fleisch" gewonnenen Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten und zwar bezeichnen die in Columne  $\alpha$  aufgeführten Zahlen die auf Lebendgewicht, diejenigen sub  $\beta$  die auf Schlachtgewicht, diejenigen sub  $\gamma$  die auf frisches fetthaltiges und diejenigen sub  $\delta$  die auf trockenes fetthaltiges Fleisch berechneten Prozente.

Tabelle II (Schlacht- und Fleischgewichte).

Tier No.	1 -			hes fetth. leisch		kenes fetth. Fleisch	Trockene Fle	frischen Fleisch		
Ë	g	$\alpha_0/9$	g	$ \alpha^0 _0  \beta^0 $	g	\a0/0\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	$g  \alpha^0/_0 $	$oldsymbol{eta}^{0}/_{0}\gamma$ $^{0}/_{0}oldsymbol{\delta}$ $^{0}/_{0}$	º/o	º/o_
II III IV	2030 2090 1400 880	58.3 62.2 60.3 50.6	1154.0 1821.6 1877.4 1243.6 725.7	747.587.4 652.389.5 355.989.8 253.688.8 641.782.8	258.32 430.50 438.16 268.09	210.7 19.6 22. 012.1 21.2 23. 313.0 21.0 23. 011.6 19.1 21. 5 8.9 17.6 21. 012.5 22.7 26.	184.33 7.60 299.61 8.61 286.89 8.54 172.90 7.45 135.40 7.78	14.0 16.0 71.4 14.7 16.5 69.6 13.7 15.3 65.5 12.3 13 9 64.5 15.4 18.7 87.7	77.6 76.2 76.7 78.4 78.7	28.6 30.4 34.5 35.5 12.3 27.2
						8.6 15.9 19.				7.8

So wie das Lebendgewicht am Schluss des Versuches bei den auf verschiedene Weise gefütterten Tieren gleichen Alters erhebliche Verschiedenheiten aufweist, finden sich solche auch bei den Schlachtgewichten vor, und zwar sowohl in Betreff der absoluten wie der relativen Zahlen. Bei weitem am grössten ist das absolute Schlachtgewicht der beiden mit Heu und Hafer gefütterten Tiere No. I und II; demnächst kommt dasjenige des mit Heu (No. 0) und des einen mit Hafer gefütterten Kaninchen

Diese Fett- und Trockensubstanzbestimmungen wurden von Herrn Dr. S. Gabriel, die Fleisch- und Knochenanalysen von Herrn Dr. G. Gorrwald ausgeführt.

No. III, wogegen das andere (No. IV) und ebenso No. VI, welches neben Hafer noch saures phosphorsaures Natrium erhalten hatte, die niedrigsten Schlachtgewichte besitzen.

Ähnliche Unterschiede finden sich auch beim "Fleisch" vor. Die beim trockenen fetthaltigen "Fleisch" sub y und beim trockenen fettfreien "Fleisch" sub & berechneten prozentischen Werte schwanken ie nach dem vorhandenen grösseren Wasseroder Fettgehalt und sind sachgemäss um so grösser, je geringer dieser war und umgekehrt. Dies macht sich besonders bei dem Fettgehalt 1) bemerkbar, welcher sowohl absolut, als auch relativ in dem Fleisch der verschiedenen Tiere sehr verschieden ist, wogegen der prozentische Wassergehalt (besonders bei den ersten 5 Tieren) weniger grosse Schwankungen aufweist. Bemerkenswert ist noch, dass Fett- und Wassergehalt des Fleisches hier nicht immer im umgekehrten Verhältnis zu einander stehen; so besitzt z. B. das "Fleisch" von No. III und IV zwar den gleichen Wassergehalt, aber der Fettgehalt ist sehr verschieden, während im allgemeinen mit dem Steigen der Fettzahl diejenige für Wasser zu fallen pflegt und umgekehrt.

Weiter findet sich der in dem "Fleisch" der verschiedenen Tiere ermittelte Gehalt an Asche, CaO, MgO und P auf wasserund fettfreie Substanz berechnet in folgender Tabelle zusammengestellt.

	No. 0	No. I	No. II %	No. III º/o	No. IV %	No. V	No. VI
Asche	6.40	5.88	5.82	6.86	7.08	6.49	7.92
Ca O	0.51	0.39	0.37	0.47	0.77	0.79	
Mg O	0.20	0.17	0.16	0.20	0.15	0.18	0.17
	1.17	1.13	1.10	1.19	1.26	1.22	1.43

Tabelle III (Fleischasche).

Ein Blick auf vorstehende Tabelle zeigt uns zunächst gewisse beachtenswerte Verschiedenheiten im Aschegehalt des "Fleisches," und zwar in sofern als das "Fleisch" der beiden mit Heu und Hafer ernährten Kaninchen die geringste prozentische Menge Asche besitzt. Etwas grösser erweist sich der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Unter "Fett" sind hier selbstverständlich alle in den Weichteilen vorhandenen, in Äther löslichen Substanzen (also auch Licithin u. dergl.) zu verstehen.

Aschegehalt des "Fleisches" bei dem mit Heu (No. 0), bei dem mit Hafer (No. III) sowie bei dem mit Hafer unter Phosphatbeigabe (No. V) gefütterten Kaninchen, und am grössten ist derjenige von No. IV (Hafer) und No. VI (Hafer und Phosphatbeigabe). Erstere 3 Versuchstiere zeigten aber, wie wir bereits früher kennen gelernt haben, unter einander bezüglich ihrer Gewichte und ihres Fett- und Fleischgehaltes eine gewisse Übereinstimmung, und etwas Ähnliches hatte sich für die 2 letzteren herausgestellt. Wir finden also, dass der Aschegehalt des wasserund fettfreien "Fleisches" am geringsten ist bei den wohlgenährtesten, etwas grösser bei den im mässigen und am grössten bei den im schlechten Ernährungszustande befindlichen Tieren, welche im Verlaufe des Versuches statt einer Gewichtszunahme eine Gewichtsabnahme erlitten hatten. Es dürfte hiernach zunächst zu schließen sein, dass bei eintretendem "Fleisch"-Verlust die Abnahme der organischen Substanz mit derjenigen an Mineralstoffen nicht Hand in Hand geht; gleichzeitig ist aber dabei auch zu berücksichtigen, dass die sämtlichen Weichteile des Körpers, welche wir hier unter der Bezeichnung "Fleisch" zusammengefasst haben, von verschiedener Art und Zusammensetzung sind, und dass sie sich an der Zu- oder Abnahme des Körpergewichtes bekanntlich in sehr verschiedenem Masse beteiligen. 1) Es liegt daher die Annahme nahe, dass auch letzterer Umstand mit die Verschiedenheit des Aschegehaltes im "Fleisch" verursacht hat. So wie es sich mit dem Aschegehalt verhält, verhält es sich auch mit dem Gehalt an CaO und P, wogegen in Betreff der prozentischen Mengen an MgO keine derartigen bestimmten Verschiedenheiten zu erkennen sind. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass der Ca O-Gehalt der gesamten Weichteile stets erheblich höher, und zwar bei den wohlgenährten Tieren etwa doppelt so gross, bei den im schlechten Ernährungszustande befindlichen aber 4 bis 5 mal so gross ist als der MgO-Gehalt, während im eigentlichen Fleisch (Muskel) bekanntlich der MgO-Gehalt grösser zu sein pflegt als der Gehalt an CaO.

Das gesamte Skelet der einzelnen Versuchstiere liess man zunächst lufttrocken werden, trennte alsdann die Zähne (c), so-

 $<sup>^{1})</sup>$  Nach C. v. Voit bestanden z. B. 100 Gewichtsteile Körperverlust bei der Katze aus 42  $^{0}/_{0}$  Muskelsubstanz, 26  $^{0}/_{0}$  Fettgewebe, 15  $^{0}/_{0}$  Haut, 8  $^{0}/_{0}$  Eingeweide, 5  $^{0}/_{0}$  Knochen, 4  $^{0}/_{0}$  Blut und aus Spuren von Gehirn, Nerven etc.

wie die langen Röhrenknochen der 4 Extremitäten: Femur, Tibia und Fibula, Humerus, Radius und Ulna (b) von den übrigen Knochen (a), trocknete jeden der 3 Teile des Skeletes für sich bei etwa 120° C. bis zur Gewichtskonstanz, wog alsdann im trockenen Zustand und extrahierte schliesslich nach vorherigem Zerkleinern in Soxhlet'schen Apparaten vollständig mit Äther. Auf diese Weise erhielt man das Gewicht des Gesamtskeletes im frischen fetthaltigen, sowie im trockenen fetthaltigen und im trockenen fettfreien Zustande; gleichzeitig ermittelte man hierbei auch die Gesamtmenge, sowie die Menge des in den Zähnen, Röhrenknochen und in den übrigen Knochen vorhandenen Fettes. Ausserdem wurde regelmässig die Länge der oben genannten Röhrenknochen bestimmt. Die hierbei gewonnenen Resultate finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei noch bemerkt sei, dass auch hier wieder die sub  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  angeführten Zahlen die betreffenden Werte in Prozenten des Lebendgewichts, des Schlachtgewichts, des frischen fetthaltigen und der trockenen fetthaltigen Knochen ausdrücken.

Tabelle IV (Menge und Länge der Knochen).

Tier	S	nes fetth. kelet	١		kenes Skele		ı.	Trockenes fettfreies Skelet					
No.	g	α 0/0  β	10	g	$\alpha^{0}/_{0}$	β°/0	7 º/0	g	$\alpha^{0}/_{0}$	β°/0	γ º/0	8º/0	
0	165.93	6.83 12					64.9			6.64			
I	208.34	6.00 10					66.0			5.71			
II	212.57	6.33 10	.2	141.85			66.7			5.53	54.4	81.5	
Ш	156.38	6.74 1	.2	<b>89.6</b> 3	3.86	6.40	57.3	74.126	3.20	5.30	47.4	82.7	
IV	154.24	8.86 17	.5	74.37	4.27	8.45	48.2	64.435	3.70	7.32	41.8	86.6	
$\nabla^1$ )	149.35	6.91 12	.6	84.39				67.147		5.64	44.9	79.6	
VI ´		150.14 10.3 19.0						60.372		7.64			

•	Tier	Knoch	en a	Knoch	en b	Zähne	: с	Tibia und Fibula	Femur	Radius und Ulna	Hume- rus
	No.	g	º/o	g	<sup>0</sup> / <sub>0</sub>	g	0/ <sub>0</sub>	cm	cm	cm	cm
	0	55.687	63.5	28.408	32.4	<b>3.56</b> 0	4.1	11.4	10.3	8.6	7.9
	Ι	74.029	63.8	37.806	32.6	4.081	3.6	12.1	11.0	9.3	8.4
	II	74.564	64.5	36.854	31.9	4.171	3.6	11.9	10.8	9.1	8.3
	Ш	44.128	59.5	27.112	36.6	2.886	3.9	10.8	9.8	8.4	7.5
	IV	40.187	62.4	21.206	32.8	3.042	4.8	10.7	9.7	8.2	7.3
	v					_	_		_	_	_
	VI	34.366	<b>56.9</b>	<b>22.4</b> 18	37.1	3.588	6.0	10.6	9.7	8.2	7.5

<sup>1)</sup> Von diesem während des Versuches gestorbenen Tier No. V ist nur das Gesamtskelet untersucht worden.

Auch bezüglich der Knochen machen sich, wie aus obiger Tabelle ersichtlich wird, recht erhebliche Unterschiede bei den verschiedenen Versuchstieren bemerkbar. Obenan stehen wieder die beiden mit Heu und Hafer gefütterten Kaninchen No. I und II, welche bei weitem das schwerste Skelet besitzen; demnächst kommt das mit Heu ernährte Tier No. 0 und am niedrigsten sind die Gewichte der Skelete von Tier III bis VI, welche mit Hafer, teils ohne, teils mit Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium gefüttert worden waren. Dieses Verhalten betrifft nicht nur die frischen, resp. die trocknen fetthaltigen Knochen, sondern ganz besonders auch das wasser- und fettfreie Skelet, also die eigentliche Knochensubstanz, deren Gewicht bei No. I und II nahezu doppelt so gross ist, als dasjenige von No. III bis VI. Anders als die absoluten Zahlen verhalten sich die relativen: für das frische fetthaltige Skelet sind letztere dort am höchsten, wo sich die niedrigsten absoluten Werte vorfinden: für das trockene fetthaltige Skelet verschwinden diese Unterschiede (bei  $\alpha$  und  $\beta$ ) wieder mehr und bei  $\gamma$  kehrt sich das Verhältnis vollständig um, ein Umstand, der in dem sehr verschiedenen Wasser- und Fettgehalt der Knochen seine Erklärung findet.

Die soeben für das ganze Skelet besprochenen Gewichtsdifferenzen machen sich auch bei den sub a, b und c getrennt aufgeführten Skeletteilen bemerkbar, jedoch treten sie bei den langen Röhrenknochen b weniger stark hervor als bei den übrigen Knochen a. Dies ersehen wir hauptsächlich aus den betreffenden relativen Zahlen: denn während bei den mit Heu und Hafer ernährten Tieren No. I und II das Gewicht der langen Röhrenknochen im trockenen fettfreien Zustande 32.6 % resp. 31.9 % von der gesammten Skeletmasse ausmacht, beträgt dasselbe bei den übrigen Versuchstieren prozentisch entweder etwa ebensoviel oder etwas mehr, wogegen bei den übrigen Knochen a die relativen Werte durchweg, zum Teil sogar recht erheblich unter denienigen der beiden Tiere No. I v. II liegen. Umgekehrt verhält es sich bei den Zähnen (c); zwar sind auch hier die absoluten Gewichte bei den Tieren No. I und II am grössten, aber die relativen erweisen sich am niedrigsten. Es dürfte demnach hieraus hervorgehen, dass sich die Folgen der verschiedenartigen Fütterungsweise verhältnismässig im geringsten Grade auf die Zähne und demnächst auf die Röhrenknochen, dagegen im stärksten Masse auf die übrigen Knochen erstreckt haben.

In ungefährer Übereinstimmung mit diesen Gewichtsverhältnissen befinden sich die Längen der verschiedenen Röhrenknochen; durchweg sind Tibia, Femur, Humerus, Radius und Ulna bei den mit Hafer und Heu gefütterten Tieren No. I und II am längsten; demnächst kommen die Knochen des mit Heu ernährten Kaninchen No. 0, welche zum Teil nicht unwesentlich länger sind als diejenigen der mit Hafer allein oder mit Hafer unter Phosphatbeigabe gefütterten Tiere No. III bis VI, trotzdem das erstere Kaninchen bei Beginn des Versuches nicht unwesentlich kleiner und leichter war als die übrigen.

Im Einklange mit diesen Beobachtungen stand auch die sonstige Beschaffenheit der Knochen. Dieselben waren bei den Tieren No. I und II und auch bei No. 0 am dicksten, härtesten und am festesten; dagegen besassen die übrigen Kaninchen durchweg etwas dünnere und weniger widerstandsfähige Knochen. Ganz besonders bei No. VI waren alle Knochen sehr dünnwandig, im frischen Zustande weich und im trockenen leicht zerbrechlich. Bei No. III und VI erwiesen sich ausserdem die hinteren Knochen der Wirbelsäule und ebenso die Beckenknochen stark verkrümmt. An den Zähnen liessen sich derartige Verschiedenheiten weniger oder gar nicht wahrnehmen.

Auch bezüglich des Wasser- und Fettgehaltes zeigen sich bei den Knochen der einzelnen Versuchstiere grosse Verschiedenheiten, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht. Es berechnet sich nämlich der Wassergehalt des Skeletes im frischen fetthaltigen und der Fettgehalt im trockenen fetthaltigen Zustande wie folgt:

	No. 0	No. I	No. II %	No. III %	No IV	No. V	No. VI
Wassergehalt	35.1	34.0	33.3	42.7	51.8	43.5	58.8
Fettgehalt	18.6	15.7	18.5	17.3	13.4	20.4	2.4

In dem Skelet der Tiere No. 0—II findet sich also ungefähr der gleiche prozentische Wassergehalt vor, und zwar kommt unter diesen drei nur unerheblich differierenden Zahlen die niedrigste auf dasjenige Tier, welches am meisten, die höchste

auf dasjenige, welches am wenigsten an Körpergewicht zugenommen hatte. Wesentlich grösser ist der relative Wassergehalt im Skelet der übrigen 4 Versuchstiere, doch zeigt sich auch hier eine bestimmte Abhängigkeit desselben von der Ernährungsweise, resp. von dem Ernährungszustande; denn die niedrigsten Werte finden wir in diesem Falle wieder bei den beiden Tieren No. III und V, welche noch eine mässige Lebendgewicht-Zunahme zeigten und die höchsten bei No. IV und VI, welche an Gewicht abgenommen hatten.

Bei dem prozentischen Fettgehalt der Knochen macht sich eine derartige Abhängigkeit von der Ernährungsweise resp. vom Ernährungszustande der Tiere weniger deutlich und regelmässig bemerkbar. Zwar besitzt das magerste Tier No. VI auch den bei weitem niedrigsten Fettgehalt; aber letzterer ist z. B. bei Tier No. V grösser als No. I und II, und bei No. IV nahezu so gross wie bei No. I u. s. w. Anders verhält es sich bezüglich der absoluten Fettmengen in den Knochen; es berechnen sich nämlich für dieselben folgende Werte: 21.61 g und 26.27 g für No. I und II, 20.03 g für No. 0, 17.24 g für No. V, 15.51 g für No. III, 9.93 g für No. IV und 1.49 g für No. VI; hier stehen also die Zahlen im Einklange mit den Gewichten der Tiere am Schluss des Versuches. 1)

Die entfetteten Knochen a und b sowie die Zähne c eines jeden Versuchstieres wurden nun weiter zermahlen und von diesen pulverisierten Substanzen Aschebestimmungen und Ascheanalysen nach den hierbei üblichen Methoden ausgeführt. Bei der Aschebestimmung ermittelte man aus bekannten Gründen jedesmal den CO<sub>2</sub>-Gehalt sowohl in der ursprünglichen Knochen-

<sup>1)</sup> E. Wildt bestimmte bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Knochen der Kaninchen in den verschiedenen Altersstufen (Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen, Bd. XV, S. 404) gleichfalls den Wasserund Fettgehalt der Knochen, doch lassen sich die dort angegebenen Werte nicht direkt mit den hier gefundenen in Vergleich bringen, da E. Wildt die Wasser- und Fettbestimmungen nur in den Röhrenknochen und nicht in dem ganzen Skelet ausgeführt hat. Die Zusammensetzung der verschiedenen Knochen des Skeletes, insbesondere deren Wasser- und Fettgehalt, ist aber sehr verschieden, und zeigen gerade die Röhrenknochen in dieser Beziehung ein wesentlich anderes Verhalten als die spongiösen Knochen, wie dies u. A. aus den Untersuchungen v. M. Schrodt über die Zusammensetzung der einzelnen Knochen des Skeletes (Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen, Bd. XIX, S. 349) recht deutlich hervorgeht.

substanz als auch in der Asche und brachte die fehlende CO<sub>2</sub> mit in Rechnung.<sup>1</sup>) Alle Resultate dieser Knochenanalysen, welche das Mittel zweier Analysen sind, finden sich auf wasserund fettfreie Knochensubstanz berechnet, in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V (Zusammensetzung des wasser- u. fettfreien Skeletes).

			Kno	chen	a			Knochen b							
Tier	Asche	Org. Subst.	0 %	MgO	00	P,06	F13)	Asche	Org. Subet.	Ca O	MgO	<b>6</b> 00	P <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	도	
No.	%	0/o	0/0	9/0	%	0/0	0/0	•/o	%	0/0	0/0	0/0	%	0/0	
0	62.18	37.87	30.84	0.68	8.17	23.73	3.71	66.51	83.49	<b>3</b> 3.86	0.73	3.24	26.02	2.66	
I	60.40	39.60	30.25	0.65	8.65	23.15	3.80	66.29	83.71	33.44	0.79	3.42	26.03	2.61	
$\mathbf{II}$	62.70	37.30	31.07	0.63	<b>3.1</b> 0	24.22	3.68	67.00	33.00	33.79	0.76	3.46	<b>26</b> .26	2.73	
Ш	57.22	42.78	27.54	1.05	2.07	22.94	3.62	60.85	39.15	30.10	1.05	2.34	<b>24.88</b>	2.48	
IV	60.26	39.74	29.40	0.79	2.62	22.43	5.02	63.46	36.54	31.59	0.83	3.06	24.82	3.16	
<b>V</b> 8)	l —	-	_	-			_			_	-	_			
VI ´	58.47	41.53	28.55	0.67	2.59	22.85	3.81	63.38	36.62	31.76	0.68	2.87	24.94	3.13	

			Z	ihne	c		
Tier	Asche	Org. Subst.	Ca O	MgO	00	P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	臣
No.	%	º/o	0/0	0/0	0/0	%	0/0
0	78.72	21.28	37.28	2.63	2 12	33.88	2.81
I	77.26	22.74	36.60	2.48	2.07	33.11	3.00
II	78.59	21.41	36.86	2.56	2.01	33.49	3.67
111	75.68	24.32	35.49	2.56	1.74	32.54	3.35
IV	79.53	20.47	36.86	2.94	1.89	34.17	3.67
Ÿ	l —	-	_		_	-	
VI	80.01	19.99	38.08	2.67	2.05	34.48	2.73

<sup>1)</sup> Wie von mir durch bereits früher mitgeteilte Untersuchungen (vgl. Zeitschrift f. physiolog. Chemie, Bd. VII, S. 474) gezeigt worden ist, enthält die Knochensubstanz der verschiedenen Tiere keine schwefelsauren Salze; indess findet sich in der Knochenasche stets etwas Schwefelsäure (als CaSO<sub>4</sub>) vor, welche erst beim Veraschen durch teilweise Oxydation des in der leimgebenden Substanz enthaltenen Schwefels entstanden ist und demnach eigentlich bei der Aschebestimmung in Abzug gebracht werden müsste. Eine Berücksichtigung dieser Schwefelsäure hat hier indess, in Anbetracht ihrer sehr geringen Menge, nicht stattgefunden.

<sup>3)</sup> Der Fluorgehalt ist, wie bei der Knochenanalyse üblich, aus der Differenz berechnet.

<sup>8)</sup> Von diesem vor Beendigung des Versuches gestorbenen Tier war, wie bereits bemerkt, nur das Gesamt-Skelet analysiert worden.

Betrachten wir zunächst die für die Knochen a gewonnenen Nach den Untersuchungen von E. Wildt ist das Resultate. Wachstum der Knochen der Kaninchen im Alter von 6-8 Monaten beendet und finden dann nur noch geringe, wohl hauptsächlich individuelle Schwankungen in der Zusammensetzung der wasserund fettfreien Knochensubstanz statt. Unsere Kaninchen waren (excl. No. V) am Schluss des Versuches alle in dem gleichem Alter von ca. 71/2 Monaten. Trotzdem machen sich aber nicht unbedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung, insbesondere im Gehalt an Mineralstoffen, bemerkbar. Den höchsten Aschegehalt finden wir in der Knochensubstanz der mit Heu oder mit Heu und Hafer ernährten Kaninchen No. 0, I und II; dagegen enthält die Knochensubstanz der mit Hafer allein oder mit Hafer unter Phosphatbeigabe gefütterten Tiere, insbesondere diejenige von No. III und VI weit weniger Asche. Etwas ähnliches macht sich bezüglich des CaO- und P.Os-Gehaltes bemerkbar, und auch die prozentische Menge des CO, ist bei den Tieren No. III und VI durchweg etwas geringer, wogegen sich der MgO-Gehalt entweder gleich hoch oder sogar höher erweist. Auf zufällige individuelle Schwankungen lassen sich diese sehr erheblichen Differenzen wohl nicht zurückführen, vielmehr dürften dieselben in der verschiedenartigen Ernährungsweise begründet sein, und ist anzunehmen, dass die Fütterung mit Hafer allein oder mit Hafer unter Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium entweder die Entwickelung der Knochen verzögert hat, oder, was wohl wahrscheinlicher, dass in Folge dieser unnormalen sauren Ernährungsweise den Knochen Mineralstoffe entzogen worden sind.

Die langen Röhrenknochen der Extremitäten b sind, wie bekannt, stets mineralstoffreicher als die übrigen spongiösen und platten Knochen. Dies zeigen auch wieder die in obiger Tabelle enthaltenen Resultate, insbesondere geht dies aus dem Vergleich der Knochen a und b bei den normal ernährten Tieren No. 0, I und II hervor. Im Übrigen machen sich aber auch bei den Röhrenknochen die bereits oben besprochenen Unterschiede ebenfalls sehr deutlich bemerkbar; denn der Mineralstoffgehalt der Knochen von No. III bis VI ist wesentlich geringer als derjenige von No. 0—II.

Ein anderes Verhalten zeigen die Zähne der verschiedenen Tiere; bei ihnen lassen sich keine bestimmten derartigen Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung erkennen; sie scheinen also weit widerstandsfähiger zu sein. Zwar ist der Aschegehalt bei No. III niedriger als bei No. 0-II; dafür weist aber derjenige von No. IV und VI höhere Werte als jene auf. Bemerkt sei noch, dass die prozentische Menge der CO, in den Zähnen durchweg eine niedrigere ist als bei den Knochen, wogegen bezüglich des CaO, der P.O. und ganz besonders der MgO, entsprechend dem höheren Gesamt-Mineralstoffgehalt der Zähne, der umgekehrte Fall eintritt.

Der Gehalt an Fl, in üblicher Weise aus der Differenz zwischen der Summe von CaO, MgO, CO, und P,O, gegenüber der Asche berechnet, schwankt bei den Knochen a (excl. bei No. IV, wo sich eine abnorm hohe Zahl herausstellt) zwischen 3.30—3.81  $^{\circ}/_{\circ}$ , bei den Knochen b zwischen 2.48—3.16  $^{\circ}/_{\circ}$  und bei den Zähnen c zwischen 2.73-3.67 %; er ist also durchschnittlich bei a grösser als bei b und c und bei c grösser als bei b. Alle diese für Fl angegebenen Zahlen können aber selbstverständlich nur einen bedingten Wert beanspruchen, da sich in Folge dieser unvollkommenen indirekten Bestimmungsweise alle analytischen Fehler der übrigen Resultate auf diese konzentrieren. 1)

In der nachfolgenden Tabelle sind weiter die analytischen Resultate, welche sich für die wasser- und fettfreie Knochensubstanz ergeben hatten, auf Ascheprozente umgerechnet und erhalten wir hierbei nachstehendes Bild.

Tabelle VI (Zusammensetzung der Knochen- und Zahnaschen).

		Kn	oche	n a			n b	Zähne c							
Tier	Ca O	MgO	8	P <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	<b>E</b>	Ca O	MgO	<b>c</b> 03	$P_2O_\delta$	FI	Ca O	MgO	တ္ပ	P <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	도
No.	o/o	%	º/o	9/0	%	0/0	0/0	9/0	%	%	°/0	o/ <sub>0</sub>	%	0/0	0/0
	49.64 50.08														
II	49.56	1.00	4.94	38.63	5.87	50.43	1.14	5.14	39.20	4.09	46.90	8.26	2.56	42.61	4.67
IV	48.13 48.79	1.31	4.35	37.22	8.33	49.77	1.31	4.82		4.98	46.35	3.70	2.37	42.96	4.62

<sup>1)</sup> Auch die in der Knochensubstanz stets noch vorhandenen Spuren anderer Mineralstoffe, welche teils von der die Knochen durchdringenden Ernährungsflüssigkeit herrühren (KO, NaO, Cl etc.), teils erst beim Einäschern sich gebildet haben (SO<sub>3</sub> aus dem S der organischen Substanz), kommen hierbei mit in Betracht und würde bei deren Berücksichtigung das Resultat für Fl etwas niedriger ausfallen; andererseits wäre eigentlich die dem Fl entsprechende 0-Menge zu berechnen und von den Aschebestandteilen in Abzug zu bringen, wodurch eine Vergrösserung der als Fl in Anrechnung gebrachten Differenz eintreten müsste, so dass sich beide Fehler einigermassen kompensieren würden.

Je nachdem wir die Mineralbestandteile der Knochen auf Prozente der trockenen und fettfreien Knochensubstanz oder auf Asche-Prozente berechnen, ergiebt sich, wie aus den Tabellen V und VI klar hervorgeht, ein wesentlich verschiedenes Resultat. Während nach Tabelle V der Gehalt an Mineralbestandteilen bei den normal ernährten Tieren No. 0-II ein bei weitem grösserer war als bei den abnorm ernährten Tieren No. III-VI, verschwinden diese Unterschiede in Tabelle VI fast vollständig. Die geringen Differenzen, welche wir in den Resultaten obiger Tabelle vorfinden, sind meist kaum grösser, als sie durch individuelle Verschiedenheiten und unvermeidliche Fehler hervorgerufen werden können. Nur bezüglich des Gehaltes an CaO und ganz besonders an CO2 scheint dies nicht der Fall zu sein, denn beide Bestandteile sind in den Knochen der Tiere No. III-VI stets in etwas geringer Menge vorhanden als in denen von No. 0-II.

Es geht demnach aus diesen Resultaten hervor, dass der Mineralstoffverlust, welchen die Knochen der mit Hafer allein oder mit Hafer unter Beigabe von saurem Phosphat gefütterten Tiere gegenüber den normal ernährten zweifellos in erheblichem Masse erlitten haben, der Hauptsache nach die einzelnen Mineralbestandteile ziemlich gleichmässig betroffen hat, und dass nur CaO und CO, in etwas stärkerem und daher wahrnehmbarem Grade hierbei verleren gegangen sind. Eine derartige Gleichmässigkeit in der Zusammensetzung der Knochenasche ist auch bei anderweitigen Untersuchungen bereits wiederholt beobachtet worden. So findet z. B. M. Schrodt 1) bei seinen Analysen der verschiedenen Knochen des ganzen Hundeskeletes, dass deren Aschegehalt zwar recht bedeutende Unterschiede aufweist, dass aber die Zusammensetzung der Knochenasche (mit Ausnahme der CO2) eine sehr konstante ist. Ähnliche Resultate ergaben sich bei den von W. Storch & Barisch<sup>2</sup>) ausgeführten Untersuchungen des Rinder- und Pferdeskeletes; auch hier zeigte sich, dass zwar der prozentische Aschegehalt der verschiedenen Knochen sehr verschieden, aber die Knochenasche selbst sehr gleichmässig zusammengesetzt ist. Eine ebensolche Konstanz

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XIX, S. 349.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vgl. F. Holdefleiss, das Knochenmehl. §. 25. Berlin 1890, Verlag von P. Parev.

in der Zusammensetzung der Asche fand ich ferner bei meinen Untersuchungen der verschiedenen Geweihe und Geweihteile<sup>1</sup>) und E. HILLER<sup>2</sup>) bei der Analyse der vorschiedenen Knochen des Gänseskeletes. Ja selbst bei solchen Tieren (Ziegen, Schafe, Kaninchen), denen ich einzelne oder alle Mineralstoffe im Futter möglichst entzogen hatte \*) sodass sie Mangel daran litten, zeigte sich die Knochenasche in der Regel sehr gleichmässig zusammengesetzt. Nur bei jungen, im starken Wachstum befindlichen Tieren ist das Verhalten ein anderes; dies ersehen wir u. a. aus den Untersuchungen von E. Wildt 4) über die Zusammensetzung der Knochen der Kaninchen in den verschiedenen Altersstufen, bei denen sich herausstellte, dass mit zunehmendem Alter (von der Geburt bis zum 6-8. Lebensmonat) nicht nur der prozentische Aschegehalt der Knochen eine Vermehrung erfährt, sondern dass auch die Asche selbst allmählich relativ reicher an CO, und etwas ärmer an MgO und P, O, wird, während der CaO-Gehalt sehr konstant bleibt. Ebenso geht aus den von mir angestellten Untersuchungen über die Qualität und Quantität der Vogelknochen in den verschiedenen Altersstadien der Tiere 5) (Hühner) deutlich hervor, dass die Knochen mit zunehmendem Alter nicht nur mineralstoffreicher werden, sondern dass auch die Zusammensetzung der Asche durch das Alter der Tiere insofern beeinflusst wird, als der prozentische Gehalt an CaO und CO2 etwas steigt, derjenige an MgO abnimmt, wogegen der Gehalt an P.O. ungefähr gleich bleibt.

Nachdem wir nun aus den in Tabelle V zusammengestellten Resultaten ersehen haben, dass die Knochensubstanz der mit Hafer allein oder mit Hafer unter Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium gefütterten Tiere wesentlich weniger Mineralstoffe und dafür entsprechend mehr organische Substanz enthielt als die der normal ernährten Kaninchen, schien es weiter von Interesse, festzustellen, ob sich etwa bezüglich der Zusammensetzung der organischen Substanz bestimmte Unterschiede erkennen lassen. Einen Anhalt hierfür

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XX, S. 35.

<sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XXXI, S. 319.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Zeitschrift f. Biologie. Bd. VII, S. 179 u. 333; Bd. VIII, S. 239; Bd. IX, S. 541; Bd. X, S. 410.

<sup>4)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XV, S. 404.

<sup>5)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XXXVI, S. 81.

konnte möglicherweise der Stickstoffgehalt bieten. Zu diesem Zweck wurde von Herrn Dr. S. Gabbiel in der Knochensubstanz sämtlicher Versuchstiere Stickstoffbestimmungen nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt, deren Resultate zunächst auf wasser- und fettfreie Knochensubstanz und dann auf trockene organische Substanz berechnet in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle VII
(N-Gehalt der Knochen- und der organischen Substanz).

				Stickstoffg	ehalt der	
					fettfreien organische	
			a	b	a	b
Tier	No.	0	5.60 %	5.12 %	15.00 %	15.29 %
n	n	I	5.90 ,,	4.91 "	14.90 ,,	14.57 "
"	27	II	6.14 "	4.99 "	16.46 ,,	15.12 "
n	27	III	6.53 ,,	5.60 "	15.26 ,,	14.34 "
"	27	IV	6.57 ,,	5.84 "	16.53 "	15.98 "
n	"	VI	6.92 "	5.89 "	16.66 ,,	16.08 "

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zwar, dass die Knochensubstanz der Tiere No. III—VI relativ mehr N enthält als diejenige der Kaninchen No. 0—II, und dass die Knochen a stickstoffreicher als die Knochen b sind, aber dieser Befund hängt zunächst nur mit dem grösseren Gehalt an organischer Substanz zusammen, den diese Knochen, wie wir bereits kennen gelernt haben, besitzen. Ob sonstige Veränderungen in der Zusammensetzung der organischen Substanz stattgefunden haben, lässt sich nicht erkennen, da der N-Gehalt derselben innerhalb ziemlich weiten Grenzen schwankt, ohne dass sich dabei bestimmte Gesetzmässigkeiten bemerkbar machen 1)

Die bisher mitgeteilten Zahlen über die Zusammensetzung des Skelettes der verschiedenen Versuchstiere waren relative; in der nachstehenden Tabelle sind nun weiter die absoluten Mengen von Asche und Mineralbestandteilen, weche in den Knochen a und b sowie in den Zähnen c vorhanden waren, berechnet und übersichtlich zusammengestellt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W. Storch fand bei seinen bereits erwähnten Untersuchungen in der wasser- nnd fettfreien Knockensubstanz des Rinderskeletts im Mittel 15.51  $^0/_0$  N, doch schwankte der N-Gehalt je nach den verschiedenen Knochen zwischen 14,6—17,6  $^0/_0$ .

Tabelle VIII
(Absolute Mengen der Bestandteile des Skeletes).

_			Kne	ochen	a			Knochen b						
Tier	Asche	Org. Subst.	೦೪೦	MgO	9	P,06	FI	Asche	Org. Subst.	0.0	MgO	<b>6</b> 00	P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	료
No.	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
õ	34.598	21.089	17.174	0.378	1.765	13.215	2.066	18.894	0.514	9.619	0.207	0 920	7.392	0.756
П	46.752	27.812	23.167	0.470	2.311	18.060	2.744	25.062 24.692	12.162	12.453	0.280	1.275	9.678	1.006
III	25.250 24.217	18.878 15.970	12.158 11.815	0.464 0.318	0.913 1.053	10.123 9.01 <b>4</b>	1.597 2.017	16.498 13.457	10.614 7.749	8.161 6.699	0.285 0.176	0.6 <b>34</b> 0.6 <b>4</b> 9	6.745 5.263	0.673 0.670
	20.094					7.853	1.309	14. <b>2</b> 09	8.209					

	Zähne c											
Tier	Asche	Org. Subst.	Ca O	MgO	<b>6</b> 00	$P_{\rm s}$ $O_{\rm s}$	표					
No.	g	g	g	g	g	g	g					
q	2.802	0.758	1.329	0.094	0.076	1.207	0.096					
		0.928										
		0.893										
		0.702										
IV	2.419	0.623	1.121	0.089	0.058	1.039	0.112					
VI	2.870	0.718	1.366	0.096	0.073	1.237	0.098					

Bei Kaninchen No. V, welches bereits vor Beendigung des Versuches gestorben war, hatte man, wie schon früher bemerkt, nur von dem Gesamt-Skelet und nicht wie bei allen übrigen Versuchstieren von den Röhrenknochen, von den übrigen Knochen und den Zähnen Analysen angeführt, und konnten daher diese bei ersterem Tier gewonnenen analytischen Resultate bisher nicht mit verwertet werden. Um nun aber auch dieses Kaninchen No. V, welches ebenso wie No. VI Hafer unter Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium erhalten hatte, mit zu einem Vergleich der bisherigen Resultate heranziehen zu können, sind in der folgenden Tabelle alle auf die Zusammensetzung der Knochensubstanz und der Knochenasche bezüglichen Zahlen der übrigen Tiere auf das Gesamtskelet umgerechnet worden und auf diese Weise mit den anatilyschen Resultaten des Tieres No. V vergleichbar gemacht.

Tabelle IX.

Zusammensetzung des Gesamtskeletes nach a, b und c
berechnet auf

	wasser- u. fettfreie Knochensubstanz								Knochenasche				
Tier	Asche	Org. Subst.	Ca O	MgO	co <sub>3</sub>	$P_2O_5$	Fl.	Ca O	MgO	c03	$P_2O_5$	FI	
No.	<sup>9</sup> / <sub>0</sub>	º/o	º/o	0/0	%	0/o	%	º/o	0/0	0/0	9/0	0/0	
0	64.22	35.78	32.08	0.77	3.15	24.89	3.33	49.96	1.21	4.90	38.75	5.18	
I	62.91	37.09						50.08			38.85		
II	64.64	35.36	32.14	0.74	3.18	25.20	3.38	49.74	1.15	4.89	39.00	5.22	
III	59.96	40.74	28.78	1.11	2.15	24.02	3.20	48.57	1.87	3.64	40.76	5.16	
IV	62.23	37.77	30.46	0.91	2.73	23.78	4.35	48.98	1.45	4.39	38.20	6.98	
v	61.61	38.39	30.19	0.96	2.35	24.61	3.50	59.00	1.56	3.81	39.95	5.68	
VI	61.57	34.43	30.31	0.79	2.66	24.32	3.49	49.22	1.29	4.32	39.50	5.67	

Wir ersehen aus diesen Zahlen, dass die Resultate bei dem Kaninchen No. V mit denen des in gleicher Weise gefütterten Tieres No. VI ungefähr übereinstimmen, und dass im Übrigen die bereits früher ausführlich besprochenen Unterschiede in der Zusammensetzung der Knochensubstauz auch hier beim Gesamtskelet in gleicher Richtung, wennschon zum Teil etwas schwächer hervortreten.

Schliesslich sind in nachstehender Tabelle die bisherigen Resultate auf das ursprüngliche Gesamtskelet im wasser- und fetthaltigen Zustand umgerechnet, und erhalten wir hierdurch einen Gesamt-Überblick über sämtliche im Skelet der verschiedenen Versuchstiere vorhandenen absoluten wie relativen Mengen an Einzelbestandteilen.

Tabelle X. (Zusammensetzung der wasser- und fetthaltigen Skelete).

Tier	Frisches Skelet	Wasser		Fett		Asche		Org. Subst.	
No.	g	g	g   %		9/ <sub>0</sub>	g	°/o	g   0/0	
0 II III IV V VI	165.93 208.34 212.57 156.38 154.24 149.35 150.44	58.25 70.82 70.72 66.75 79.87 64.96 88.28	35.11 34.00 33.26 42.69 51.78 43.43 58.80	20.03 21.61 26.27 15.51 9.93 17.24 1.49	12.97 10.38 12.36 9.92 6.44 11.54 0.99	56.294 72.929 74.722 43.932 40.093 41.372 37.173	33.92 35.00 35.16 28.09 26.00 27.72 24.76	31.361 42.987 40.867 30.194 24.342 25.779 23.199	19.22 19.30 15.78 17.31

(Fortsetzung von Tabelle X.)

Tier	CaO .		MgO		002		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Fl	
No.	g	٥/ <sub>0</sub>	g	º/o	g	0/0	g	º/o	g	°/o
0 I	28.122 36.530	16.96 17.05	0.679 0.881	0.42 0.42	2.761 3.636	1.62 1.75	21.814 28.330	13.16 13.63	2.91 <sub>8</sub> 3.552	1.76 1.70
III IV	37.157 21.339 19.635	17.50 13.65 12.74	0.857 0.823 0.583	0.40 0.53 0.38	3.670 1.598 1.760	1.73 1.02 1.14	29.135 17.805 15.316	13.71 11.38 9.94	3.903 2.367 2.799	1.82 1.51 1.80
V VI	20.273 18.298	13.58 12.19	0.645 0.479	0.43 0.32	1.578 1.606	1.06 1.07	16.526 14.681	9.94 11.07 9.78	2.799 2.350 2.109	1.58 1.40

In Betreff der in obiger Tabelle für Wasser und Fett enthaltenen Resultate sei auf das bereits früher hierüber Erörterte und bezüglich der Gesamtmenge an Asche und Aschebestandteilen auf die grossen Unterschiede hingewiesen, welche sich besonders für die absoluten Zahlen ergeben. Während z.B. im Skelet der beiden mit Heu und Hafer ernährten Tiere No. I und II 72.9 und 74.7 g Mineralstoffe enthalten sind, beträgt die Aschemenge im Skelet der mit Hafer gefütterten Kaninchen No. III und IV nur 43.9 und 40.1 g und im Skelet der beiden mit Hafer unter Beigabe von saurem phosphorsauren Natrium ernährten Tiere No. V und VI finden sich sogar nur 41.4 resp. 37.2 g Mineralstoffe vor. Dass hierbei die Grösse, das Gewicht und der Ernährungszustand der Tiere eine wesentliche Rolle mitspielt und selbst bei Tieren gleichen Alters der grössere und schwerere Körper in der Regel auch das grösste und schwerste Skelet enthält, hier also die Knochen ebenso wie die übrigen Organbestandteile die günstigste Entwickelung zeigen, wurde bereits früher hervorgehoben; auch liefern hierfür die 3 normal ernährten Tiere den besten Beweiss. Dass aber diesen Umständen die von uns gefundenen grossen Differenzen nicht allein zugeschrieben werden dürfen, sondern dass hierbei auch die saure Beschaffenheit des Futters mit eine wesentliche Rolle insofern gespielt hat, als sie vermutlich eine mineralstoffentziehende Wirkung auf die Knochen ausübte, kann wohl ebenfalls als feststehend angesehen werden. Denn obgleich von den 3 normal ernährten Kaninchen No. 0, entsprechend seiner von Anfang ab geringeren Grösse und seinem niedrigeren Gewichte ein leichteres Skelet besass, als die grösseren und schwereren Tiere No. I und II, so war doch der prozentische Gehalt an Gesamt-

asche und einzelnen Mineralbestandteilen bei allen 3 Tieren ungefähr gleich gross (vgl. Tabelle V), wogegen die mit Hafer allein, oder mit Hafer unter Phosphatbeigabe gefütterten Kaninchen nicht nur absolut, sondern auch relativ weniger Mineralbestandteile in der Knochensubstanz enthielten und dabei zum Teil sehr dünnwandige, weiche und wenig widerstandsfähige Knochen besassen. Dies erklärt sich aber am einfachsten dadurch, dass das Futter mit sauer reagierender Asche, ganz besonders, wenn hierzu noch saure Mineralsalze beigegeben werden, ohne dass gleichzeitig Futtermittel mit alkalisch reagierender Asche (Heu u. dergl.) zur Aufnahme gelangen, eine ähnliche mineralstoffentziehende Wirkung auf die Knoch en ausübt, wie sie für Säuren bereits nachgewiesen worden ist. 1) Dagegen werden die Zähne angenscheinlich von dieser abnormen Ernährungsweise weit weniger berührt; denn wennschon deren Gesamtgewicht etwas geringer geblieben ist, so zeigen dieselben doch auch dann noch keine Veränderung in ihrer Zusammensetzung, wenn eine solche bei den Knohen bereits sehr deutlich hervortritt<sup>2</sup>)

<sup>1)</sup> Vgl. Journal f. Landwirtschaft. Bd. XXXIII, S. 21.

<sup>2)</sup> Erst nach Fertigstellung dieser Arbeit erhalte ich Kenntnis von Dr. H. Beraz's Untersuchungen "über die Bedeutung der Kalksalze für die Zähne" (vgl. Zeitschrift f. Biologie, Bd. XXVII, S. 386). Derselbe gelangt zu dem Resultat, dass in Folge lang anhaltender sehr kalkarmer Ernährung bei sehr jungen Individuen in der Zeit der stärksten Entwickelung der Zähne wohl eine Beeinträchtigung des Wachstums derselben eintreten kann, dass aber bei etwas älteren Tieren (Hunden) die Zähne unabhängig davon, ob im Futter sehr wenig oder viel Kalk vorhanden ist, an Masse zuzunehmen vermögen, ja dass sogar bei kurzer Dauer der kalkarmen Fütterung letztere ohne merklichen Einfluss auf die Entwickelung und die Zusammensetzung der Zähne bleiben kann, auch wenn die Knochen bereits starke chemische Veränderungen erkennen lassen. Diesem Ergebnis fügt Dr. H. BERAZ folgende Erklärung hinzu: "Die Zähne sind kleine Organe, deren Volumen und Gewicht im Vergleich zum Knochengerüst einen geringen Prozentsatz ausmacht; das Organ für ihre Bildung und Ernährung stellt aber bekanntlich ein äusserst reich verzweigtes Capillarnetz dar, welches dem werdenden Zahne Ernährungsmaterial in Fülle zuführt, wahrscheinlich auch dann noch, wenn in Folge Kalkmangels in der Zufuhr die normale Verknöcherung des Skeletts hintangehalten zu werden beginnt."

### Fleisch.

Tier No. 0. 1. 13.7693 g tr. Subst. = 0.8795 g Asche = 6.89  $^{9}/_{0}$ ; 0.1666 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.068 566 g Ca O = 0.50  $^{9}/_{0}$ ; 0.0738 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.026 586 g MgO = 0.19  $^{9}/_{0}$ . - 3.5831 g tr. Subst. = 0.1486 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>  $= 0.041538 \text{ g P} = 1.16 \text{ } ^{0}/_{0}.$ 

2. 13.4568 g tr. Subst. = 0.8624 g Asche =  $6.41^{\circ}/_{\circ}$ ; 0.1685 g CaSO<sub>4</sub> = 0.069355 g CaO =  $0.51^{\circ}/_{\circ}$ ; 0.0737 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.026550 g MgO =  $0.20^{\circ}/_{\circ}$ . — 3.6062 g tr. Subst. = 0.1506 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.042098 g P = 1.17  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Tier No. I. 1. 9.3640 g tr. Subst. = 0.5509 g Asche =  $5.88^{\circ}/_{\circ}$ ; 0.0840 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.03457 g Ca O = 0.37  $^{\circ}/_{\circ}$ ; 0.0447 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.016 139 g MgO = 0.17  $^{0}/_{0}$ . — 3.6959 g tr. Subst. = 0.1499 g Mg<sub>3</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.041 902 g P = 1.13  $^{0}/_{0}$ .

2. 9.2758 g tr. Subst. = 0.5444 g Asche = 5.87  $^{\circ}/_{\circ}$ ; 0.0896 g CaSO<sub>4</sub> = 0.036878 g CaO = 0.40  $^{\circ}/_{\circ}$ ; 0.0422 g Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.015202 g Mg O = 0.16  $^{\circ}/_{\circ}$ . = 0.38270 g tr. Subst. = 0.1543 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.043134 g P = 1.13  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Tier No II. 1. 13.7681 g tr. Subst. = 0.8010 g Asche =  $5.82^{-0}/_{0}$ ; 0.1256 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.051696 g Ca O =  $0.37^{-0}/_{0}$ ; 0.0564 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.020318 g Mg O =  $0.15^{-0}/_{0}$ . — 3.6756 g tr. Subst. = 0.1461 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.040838 g P =  $1.11^{-0}/_{0}$ .

2. 13.8492 g tr. Subst. = 0.8055 g Asche =  $5.82\%_0$ ; 0.1208 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.49.718 g Ca O = 0.36 $\%_0$ ; 0.0647 g Mg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.023308 g MgO = 0.17 $\%_0$ . - 3.6143 g tr. Subst. = 0.1449 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.040502 g P = 1.08 %.

Tier No III. 1. 13.5406 g tr. Subst. = 0.8652 g Asche = 6.39  $^{0}/_{0}$ ; 0.1549 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.063749 g Ca O = 0.47  $^{0}/_{0}$ ; 0.0749 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.026982 g MgO = 0.20  $^{0}/_{0}$ . - 3.6791 g tr. Subst. = 0.1560 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

= 0.44361 g P = 1.19  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>. 2. 13.5331 g tr. Subst. = 0.8563 g Asche = 6.33  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>; 0.1536 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.063 216 g CaO = 0.47  $\frac{0}{0}$ ; 0.0760 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.027 378 g MgO = 0.20  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>. — 3.6145 g tr. Subst. — 0.1553 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.043414 g P = 1.20  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>.

Tier No. IV. 1. 13.4355 g tr. Subst. = 0.9637 g Asche = 7.17  $^{0}/_{0}$ ; 0.2443 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.100553 g Ca O = 0.75  $^{0}/_{0}$ ; 0.0607 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.021867 g Mg O = 0.16  $^{0}/_{0}$ . 3.6132 g tr. Subst. = 0.1609 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.044972 g P = 1.25 %

2. 13.3324 g tr. Subst. = 0.9324 g Asche =  $6.99 \, \%_0$ ; 0.2550 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.104950 g CaO = 0.79  $^{\circ}/_{0}$ ; 0.018588 g MgO = 0.14  $^{\circ}/_{0}$ . — 3.5590 g tr. Subst. = 0.1615 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.045140 g P = 1.27  $^{\circ}/_{0}$ .

Tier No. V. 1. 9.8481 g tr. Subst. = 0.6385 g Asche = 6.48  $^{0}/_{0}$ ; 0.1869 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.076928 g Ca O = 0.78  $^{0}/_{0}$ ; 0.0475 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.017111 g MgO = 0.17  $^{0}/_{0}$ . — 4.0386 g tr. Subst. = 0.1763 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.049284 g P = 1.22  $^{0}/_{0}$ .

= 0.043 204 g r = 1.22  $^{\circ}/_{0}$ . 2. 9.5518 g tr. Subst. = 0.6201 g Asche = 6.49  $^{\circ}/_{0}$ ; 0.1828 g CaSO<sub>4</sub> = 0.075 238 g Ca O = 0.79  $^{\circ}/_{0}$ ; 0.0480 g Mg<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>7</sub> = 0.017 292 g MgO = 0.18  $^{\circ}/_{0}$  = 3.8410 g tr. Subst. = 0.1667 g Mg<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>7</sub> = 0.046 596 g P = 1.21  $^{\circ}/_{0}$ . Tier No. VI. 1. 13.2949 g tr. Subst. = 1.0345 g Asche = 7.79  $^{\circ}/_{0}$ ; 0.4094 g CaSO<sub>4</sub> = 0.168 504 g Ca O = 1.27  $^{\circ}/_{0}$ ; 0.0659 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.023 740 g MgO = 0.18  $^{\circ}/_{0}$ . = 3.6441 g tr. Subst. = 0.1877 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.052 466 g P = 1.44  $^{\circ}/_{0}$ . = 0.052466 g P = 1.44 %

2. 13.3637 g tr. Subst. = 1.0776 g Asche =  $8.06 \, {}^{\circ}/_{0}$ ; 0.4381 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.180311 g CaO =  $1.35 \text{ } ^{0}/_{0}$ ;  $0.0597 \text{ g Mg}_{2}P_{2}O_{7}$  = 0.021506 g MgO = 0.16  $^{0}$ <sub>0</sub>. — 3.6102 g tr. Subst. = 0.1826 g  $^{0}$ <sub>Mg2</sub>  $^{0}$ <sub>2</sub>  $^{0}$ <sub>2</sub>  $^{0}$ <sub>3</sub> = 0.051038 g P = 1.41  $^{0}$ <sub>0</sub>.

#### Knochen a.

Tier No. 0. 1. 0.7016 g tr. Subst. mit 0.0222 g  $CO_2 = 0.4196$  g Asche mit  $0.0034 \text{ g CO}_2$ , daher zu addieren  $0.0188 \text{ g CO}_2 = 0.4384 \text{ g Asche}$ =  $62.48 \,^{\circ}/_{0}$ ; 0.5307 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.218 427 g Ca O =  $31.13 \,^{\circ}/_{0}$  Ca O; 0.0137 g Mg<sub>2</sub> P<sub>3</sub> O<sub>7</sub> = 0.004 935 g MgO u. 0.008 765 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 0.70  $^{\circ}/_{0}$  MgO; 0.2482 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.158 788 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 23.88  $^{\circ}/_{0}$  P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>.

2. 0.7358 g tr Subst. mit 0.0233 g  $CO_2 = 0.4342$  g Asche mit 0.0032 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0203 g CO<sub>2</sub> = 0.4545 g Asche = 61.77  $^{9}_{0}$ ; 0.5485 g CaSO<sub>4</sub> = 0225 755 g CaO = 30.55  $^{9}_{0}$  CaO; 0.0133 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.004 791 g MgO u. 0.008 509 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 3.65  $^{9}_{0}$  MgO; 0.2579 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $= 0.164996 \text{ g } P_2 O_5 = 23.57 \text{ } ^{0}/_{0} P_2 O_5.$ 

Tier No. I. 1. 0.8550 g tr. Subst. mit 0.0261 g  $CO_2 = 0.4928$  g Asche mit 0.0031 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0230 g CO<sub>2</sub> = 0.5158 g Asche =  $60.33^{\circ}/_{\circ}$ ; 0.6254 g CaSO<sub>4</sub> = 0.257404 g CaO =  $30.11^{\circ}/_{\circ}$  CaO; 0.0156 g  $Mg_2 P_2 O_7 = 0.005620 g Mg O u. 0.009980 g P_2 O_5 = 0.66 \frac{0}{0} Mg O; 0.2925 g$  $Mg_2P_2O_7 = 0.18713 g = 23.05 \% P_2O_5$ 

2. 0.8245 g tr. Subst. mit 0.0251 g  $CO_2 = 0.4768$  g Asche mit 0.0034 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0217 g CO<sub>2</sub> = 0.4985 g Asche = 60.46  $^{0}$ /<sub>0</sub>; 0.6085 g CaSO<sub>4</sub> = 0.250 445 g CaO = 30.38  $^{0}$ /<sub>0</sub> CaO; 0.0144 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.005 187 g MgO u. 0.009 213 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.63  $^{0}$ /<sub>0</sub> MgO; 0.2853 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $= 0.182522 \text{ g } P_2O_5 = 23.25 \text{ 0/0 } P_2O_5.$ 

= 0.182022 g  $P_2O_6$  = 25.20  $^{\circ}/_0$   $P_2O_5$ .

Tier No. II. 1. 0.8166 g tr. Subst. mit 0.0253 g  $CO_2$  = 0.4947 g Asche mit 0.0071 g  $CO_2$ , daher zu addieren 0.0182 g  $CO_2$  = 0.5129 g Asche = 62.81  $^{\circ}/_0$ ; 0.6156 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.253 366 g Ca O = 31.03  $^{\circ}/_0$  Ca O; 0.0142 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.005 115 g Mg O u. 0.009 085 g  $P_2O_5$  = 0.63  $^{\circ}/_0$  Mg O; 0.2951 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.188 794 g  $P_2O_5$  = 24.23  $^{\circ}/_0$   $P_2O_5$ .

2. 0.8121 g tr. Subst. mit 0.0252 g  $CO_2$  = 0.4869 g Asche mit 0.0038 g  $CP_2$ , daher zu addieren 0.0214 g  $CO_2$  = 0.5083 g Asche = 62.59  $^{\circ}/_0$ ; 0.6136 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.252 546 g Ca O = 31.10  $^{\circ}/_0$  Ca O; 0.0141 g Co Mg O; 0.2931 g Co O = 0.005 079 g Co Mg O u. 0.009 021 g Co O = 0.63  $^{\circ}/_0$  Mg O; 0.2931 g Co Mg O; 0.2931 g Co O = 0.187 514 g Co Pa O = 24.20  $^{\circ}/_0$  Pa O s.

=  $0.187514 \text{ g } P_2 O_5 = 24.20 \text{ } ^{0}/_{0} P_2 O_5.$ 

Tier No. III. 1. 0.6703 g tr. Subst. mit 0.0139 g  $CO_2 = 0.3708$  g Asche mit 0.0003 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0136 g CO<sub>2</sub> = 0.3844 g Asche = 57.35  $^{0}$ /<sub>0</sub>; 0.4466 g CaSO<sub>4</sub> = 0.183812 g CaO = 27.42  $^{0}$ /<sub>0</sub> CaO; 0.0188 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.006773 g MgO u. 0.012027 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1.01  $^{0}$ /<sub>0</sub> MgO; 0.2196 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.140494 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 22.75  $^{0}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

2. 0.7437 g tr. Subst. mit 0.0154 g  $CO_2 = 0.4124$  g Asche mit 0.0032 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0122 g CO<sub>2</sub> = 0.4246 g Asche = 57.09  $^{9}$ /<sub>0</sub>; 0.4977 g CaSO<sub>4</sub> = 0.205667 g OaO = 27.65  $^{9}$ /<sub>0</sub> CaO; 0.0223 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>P<sub>7</sub> = 0.008 033 g MgO u. 0.014 267 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1.08  $^{9}$ /<sub>0</sub> MgO; 0.2466 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.157 764 g P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 23.13  $^{9}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tier No, IV. 1. 0.6774 g tr. Subst. mit 0.0177 g  $CO_2 = 0.3928$  g Asche mit 0.0019 g GO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0158 g CO<sub>2</sub> = 0.4086 g Asche = 60.32 %, 0.4826 g CaSO<sub>4</sub> = 0.198 626 g CaO = 29.32 % CaO; 0.0150 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.005404 g MgO u. 0.009596 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.80 % MgO; 0.2212 g

 $Mg_2P_2O_7 = 0.141518$  g  $P_2O_5 = 22.31$  0/0  $P_2O_5$ . 2. 0.6639 g tr. Subst. mit 0.0174 g  $CO_2 = 0.3847$  g Asche mit 0.0015 g  $CO_2$ , daher zu addieren 0.0159 g  $CO_2 = 0.4006$  g Asche = 60.19 0/0;

 $\begin{array}{l} 0.4753~g~CaSO_4~=~0.195~623~g~CaO~=~29.47~^0/_0~CaO;~0.0143~g~Mg_2~P_2~O_7\\ =~0.005~151~g~Mg~O~u.~0.009~149~g~P_2~O_5~=~0.78~^0/_0~Mg~O;~0.2196~g~Mg_2~P_2~O_7\\ \end{array}$  $= 0.140494 \text{ g P}_2O_5 = 22.54 \, {}^{0}/_{0} \, P_2O_5.$ 

Tier No. V. 1. 0.7625 g tr. Subst. mit 0.0179 g CP<sub>2</sub> = 0.4556 g Asche mit 0.0034 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0145 g CO<sub>2</sub> = 0.4701 g Asche = 61.65  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>; 0.5618 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.231228 g Ca O = 30.32  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> CaO; 0.0199 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> = 0.007169 g MgO u. 0.012731 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 0.94  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> MgO; 0.2726 g 

2. 0.7208 g tr. Subst. mit 0.0169 g CP<sub>2</sub> = 0.4271 g Asche mit 0.0008 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0166 g CO<sub>2</sub> = 0.4437 g Asche = 61.56 %, 0.5262 g CaSO<sub>4</sub> = 0.216572 g CaO = 30.05 %, CaO; 0.0194 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.006989 g MgO u. 0.012411 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.97 %, MgO; 0.2585 g Mg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $= 0.165380 \text{ g P}_2O_5 = 24.67 \text{ 0/0}.$ 

Tier No. VI. 1. 0.6880 g tr. Subst. mit 0.0178 g CO<sub>2</sub> = 0.3855 g Asche mit 0.0004 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0174 g CO<sub>2</sub> = 0.4029 g Asche = 58.56 %, 0.4769 g CaSO<sub>4</sub> = 0.196 279 g CaO = 28.53 %, CaO; 0.0128 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.004.611 g MgO u. 0.008 189 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.67 % MgO; 0.2331 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.149 124 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 22.87 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

2. 0.7068 g tr. Subst. mit 0.0183 g CO<sub>3</sub> = 0.3956 g Asche mit 0.0013 g

CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0170 g CO<sub>2</sub> = 0.4126 g Asche = 58.38  $^{9}$ /<sub>0</sub>; 0.4904 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.201838 g 28.56  $^{9}$ /<sub>0</sub> Ca O; 0.0131 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.004719 g Mg O n. 0.008381 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.67  $^{9}$ /<sub>0</sub> Mg O; 0.2390 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.152900 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 22.82 %

### Knochen b.

Tier No. 0. 1. 0.7543 g tr. Subst. mit 0.0244 g  $CO_2 = 0.4817$  g Asche mit 0.0024 g CO<sub>3</sub>, daher zu addieren 0.0220 g CO<sub>3</sub> = 0.5037 g Asche = 66.78  $^{0}/_{0}$ ; 0.6231 g CaSO<sub>4</sub> = 0.256 452 g CaO = 34.00  $^{0}/_{0}$  CaO; 0.0156 g  $Mg_2P_2O_7 \stackrel{\smile}{=} 0.005\,620$  g MgO u.  $0.00\,980$  g  $P_2O_5 = 0.75\,^{\circ}/_{0}\,^{\circ}MgO$ ; 0.2916 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.186\,554$  g  $P_2O_5 = 26.06\,^{\circ}/_{0}\,P_2O_5$ .

2. 0.7224 g tr. Subst. mit 0.0234 g  $CO_2 = 0.4570$  g Asche mit 0.0019 g  $CO_2$ , daher zu addieren 0.0215 g  $CO_2 = 0.4785$  g Asche = 66.24  $^0/_0$ ; 0.5918 g  $CO_2 = 0.243576$  g  $CO_2 = 0.243576$  g  $CO_2 = 0.243576$  g  $CO_2 = 0.005115$  g  $CO_2$ =  $0.178490 \text{ g } P_2 O_5 = 25.97 \text{ } 0/0 P_2 O_5.$ 

Tier No. I. 1. 6.7183 g tr. Subst. mit 0.0246 g  $CO_2 = 0.4532$  g Asche mit 0.0027 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0219 g CO<sub>2</sub> = 0.4751 g Asche = 66.14  $^{0}$ /<sub>0</sub>; 0.5822 g CaSO<sub>4</sub> = 0.239 622 g CaO = 33.36  $^{0}$ /<sub>0</sub> CaO; 0.0152 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.005 476 g MgO u. 0.009 724 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.76  $^{0}$ /<sub>0</sub> MgO; 0.2755 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.176 250 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 25.89  $^{0}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

2. 0.7416 g tr. Subst. mit 0.0254 g  $CO_2 = 0.4691$  g Asche mit 0.0018 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0236 g CO<sub>2</sub> = 0.4927 g Asche = 66.44  $^{0}$ 0; 0.6038 g CaSO<sub>4</sub> = 0.248508 g CaO = 33.51  $^{0}$ 0 CaO; 0.0168 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.006051 g MgO u. 0.010748 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.82  $^{0}$ 0 MgO; 0.2864 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $= 0.183226 \text{ g } P_2 O_5 = 26.16 \text{ 0/0} P_2 O_5.$ 

Tier No. II. 1. 0.7439 g tr. Subst. mit 0.0257 g  $CO_2 = 0.4723$  g Ther No. 11. 1. 0.7439 g tr. Shost, mit 0.0257 g CO<sub>3</sub> = 0.4725 g Asche mit 0.0018 g CO<sub>3</sub>, daher zu addieren 0.0239 g CO<sub>3</sub> = 0.4962 g Asche = 66.70  $^{9}$ /<sub>0</sub>; 0.6066 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.249666 g Ca O = 33.56  $^{9}$ /<sub>0</sub> Ca O; 0.0152 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.005 476 g MgO u. 0.009 724 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.74  $^{9}$ /<sub>0</sub> MgO; 0.2886 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.184 634 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 26.13  $^{9}$ /<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

2. 0.8184 g tr. Subst. mit 0.0283 g CO<sub>2</sub> = 0.5250 g Asche mit 0.0025 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0258 g CO<sub>2</sub> = 0.5508 g Asche = 67.30  $^{9}$ /<sub>0</sub>; 0.6763 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.278 353 g Ca O = 34.01  $^{9}$ /<sub>0</sub> Ca O; 0.0176 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>P<sub>7</sub>

= 0.006340 g MgO u. 0.011260 g  $P_2O_5$  = 0.77% MgO; 0.3200 g Mg<sub>2</sub> $P_2O_7$  $= 0.204720 \text{ g } P_2O_2 = 26.29 \text{ } ^0/_0 P_2O_5.$ 

Tier No. III. 1. 0.7152 g tr. Subst. mit 0.0167 g  $CO_2 = 0.4181$  g Asche mit 0.0010 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0157 g CO<sub>2</sub> = 0.4338 g Asche =  $60.65 \, {}^{0}/_{0}$ ; 0.5208 g CaSO<sub>4</sub> = 0.214 348 g CaO =  $29.97 \, {}^{0}/_{0}$  CaO; 0.0202 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.007 277 g MgO u. 0.012 923 g P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = 1.02  ${}^{0}/_{0}$  MgO; 0.2564 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.164036 \text{ g } P_2O_3 = 24.74 \text{ 0/0} P_2O_5.$ 

2. 0.7169 g tr. Subst. mit 0.0168 g CO<sub>2</sub> = 0.4218 g Asche mit 0.0010 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0158 g CO<sub>2</sub> = 0.4376 g Asche = 61.04  $^0$ /<sub>0</sub>; 0.5264 g CaSO<sub>4</sub> = 0.216654 g CaO = 30.22  $^0$ /<sub>0</sub> CaO; 0.0213 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.007673 g Mg O u. 0.013627 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1.07  $^0$ /<sub>0</sub> Mg O; 0.2591 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.165764 g P<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.2591 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

=  $0.165764 \text{ g } P_2 O_5 = 25.02 \text{ 0/0} P_2 O_5$ .

Tier No. IV. 1. 0.7269 g tr. Subst. mit 0.0222 g  $CO_2 = 0.4406$  g Asche mit 1.0010 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0212 g CO<sub>2</sub> = 0.4618 g Asche = 63.53 %; 0.5575 g CaSO<sub>4</sub> = 0.229455 g CaO = 31.57 % CaO; 0.0170 g  $Mg_1 P_2 O_1 = 0.006124 g Mg O u. 0.000876 g P_2 O_3 = 0.84 \% Mg O;$   $0.2647 g Mg_1 P_2 O_1 = 0.169348 g P_2 O_3 = 24.79 \% P_2 O_3.$ 

2. 0.7179 g tr. Subst. mit 0.0220 g  $CO_2 = 0.4345$  g Asche mit 0.0015 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0205 g CO<sub>2</sub> = 0.4550 g Asche = 63.38 %;  $0.005\,872\,g\,Mg\,O\,u.\,0.010\,428\,g\,P_{1}\,O_{2} = 0.82\,\%\,Mg\,O\,;\,0.2626\,g\,Mg_{2}\,P_{2}\,O_{3}$  $= 0.168004 \text{ g P}_2 O_5 = 24.85 \% P_2 O_5.$ 

Tier No. VI 1. 0.7290 g tr. Subst. mit 0.0209 g CO<sub>2</sub> = 0.4420 g Asche mit 0.0030 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0179 g CO<sub>2</sub> = 0.4599 g Asche = 63.10 %; 0.5606 g CaSO<sub>4</sub> = 0.230732 g CaO = 31.65 % CaO; 0.0135 g Mg·P·O<sub>1</sub> = 0.004 863 g Mg O u. 0.008 637 g P·O<sub>2</sub> = 0.67 % Mg O; 0.2717 g Mg·P·O<sub>2</sub> = 0.173 818 g P·O<sub>2</sub> = 25.03 % P·O<sub>2</sub>.

2. 0.7481 g tr. Subst. mit 0.0215 g CO<sub>2</sub> = 0.4563 g Asche mit 0.0015 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0200 g CO<sub>2</sub> = 0.4763 g Asche = 63.67 %; 0.5792 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.238 384 g Ca O = 31.87 % Ca O; 0.0143 g Mg, P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 0.005 151 g Mg O u. 0.009 149 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.69 % Mg O; 0.2763 g Mg, P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 0.176 762 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 24.85 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Zähne c.

Tier No. 0. 1. 0.6770 g tr. Subst. mit 0.0144 g CO, = 0.5227 g Asche mit 0.0044 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0100 CO<sub>2</sub> = 0.5327 g Asche = 78.69 %; 0.6139 g CaSO<sub>4</sub> = 0.252 669 g CaO = 37.32 % CaO; 0.0493 g Mg· P· O<sub>7</sub> = 0.017 760 g Mg O u. 0.031 540 g P· O<sub>8</sub> = 2.62 % Mg O; 0.3106 g Mg· P· O<sub>7</sub> = 0.198 714 g P· O<sub>8</sub> = 34 01 % P· O<sub>8</sub>.

2. 0.6685 g tr. Subst. mit 0.0142 g CO, = 0.5164 g Asche mit 0.0042 g CO, daher zu addieren 0.0100 g CO, = 0.5264 g Asche = 78.74 %; 0.6048 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.248 926 g Ca O = 37.24 % Ca O; 0.0488 g Mg. P. O, = 0.017580 g MgO u. 0.031220 g P<sub>1</sub>O<sub>5</sub> = 2.63 % MgO; 0.3038 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.194362 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 33.74 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tier No. I. 1. 0.7140 g tr. Subst. mit 0.0148 g CO<sub>2</sub> = 0.5423 g Asche mit 0.0048 g CC, daher zu addieren 0.0100 g CO<sub>2</sub> = 0.5523 g Asche = 77.35 %; 0.6349 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.261 309 g Ca O = 36.60 % Ca O; 0.0495 g Mg· P· O· = 0.017 832 g Mg O u. 0.031 668 g P· O· = 2.50 % Mg O; 0.3198 g Mg· P· O· = 0.204 592 g P· O· = 33.09 % P· O·.

2. 0.7084 g tr. Subst. mit 0.0147 g CO<sub>2</sub> = 0.5365 g Asche mit 0.0046 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0101 g CO<sub>2</sub> = 0.5466 g Asche = 77.16 %;  $0.6299 \text{ g Ca SO}_4 = 0.259258 \text{ g Ca O} = 36.60 \% \text{ Ca O}_7 0.0483 \text{ g Mg}_2 \text{ P}_2 \text{ O}_7 =$ 

0.017 400 g MgO u. 0.030 900 g P<sub>1</sub>O<sub>5</sub> = 2.46 % MgO; 0.3184 g Mg<sub>1</sub>P<sub>1</sub>O<sub>5</sub> = 0.203 696 g P<sub>1</sub>O<sub>5</sub> = 33.12 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tier No. II. 1. 0.7134 g tr. Subst. mit 0.0143 g CO<sub>2</sub> = 0.5488 g Asche mit 0.0041 g CO<sub>3</sub>, daher zu addieren 0.0102 g CO<sub>3</sub> = 0.5590 g Asche = 78.36 %; 0.6380 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.262 590 g Ca O = 36.81 % Ca O; 0.0517 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>4</sub> = 0.018 624 g Mg O u. 0.033 076 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 2.61 % Mg O; 0.3209 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 0.205 296 g P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 33.41 % P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>.

2. 0.7097 g tr. Subst. mit 0.0143 g CO<sub>2</sub> = 0.5487 g Asche mit 0.0037 g CO<sub>3</sub>, daher zu addieren 0.0106 g CO<sub>3</sub> = 0.5593 g Asche = 78.81 %; 0.6365 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.261 970 g Ca O = 36.91 % Ca O; 0.0497 g Mg, P<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 0.017 904 g Mg O u. 0.031 796 g P<sub>1</sub> O<sub>3</sub> = 2.51 % Mg O; 0.3226 g Mg, P<sub>3</sub> O<sub>4</sub> = 0.206 384 g P<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 33.56 % P<sub>2</sub> O<sub>3</sub>.

Tier No. III. 1. 0.7046 g tr. Subst. mit 0.0123 g  $CO_2 = 0.5229$  g Asche mit 0.0034 g  $CO_3$ , daher zu addieren 0.0089 g  $CO_2 = 0.5318$  g Asche = 75.48 %; 0.6049 g  $CaSO_1 = 0.248968$  g CaO = 35.33 % CaO; 0.0502 g Mgs  $P_2O_3 = 0.018084$  g MgO u 0.0321160 g  $P_2O_3 = 2.57$  % MgO; 0.3066 g Mgs  $P_2O_3 = 0.196154$  g  $P_2O_3 = 32.40$  %  $P_2O_4 = 0.0085$ 

2. 0.6745 g tr. Subst. mit 0.0117 g  $CO_2 = 0.5026$  g Asche mit 0.0025 g  $CO_3$ , daher zu addieren 0.0092 g  $CO_4 = 0.5118$  g Asche = 75.88 %; 0.5842 g  $CaSO_4 = 0.240442$  g CaO = 35.65 % CaO; 0.0475 g  $Mg_2P_2O_3 = 0.017111$  g MgO u. 0.030389 g  $P_2O_3 = 2.54$  % MgO; 0.2970 g  $Mg_2P_2O_3 = 0.190010$  g  $P_2O_3 = 32.68$  %  $P_2O_3$ .

Tier No. IV. 1. 0.6906 g tr. Subst. mit 0.0131 g CO<sub>2</sub> = 0.5424 g Asche mit 0.0042 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0089 g CO<sub>2</sub> = 0.5513 g Asche = 79.83 %; 0.6195 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.254 975 g Ca O = 36.92 % Ca O; 0.0563 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 0.020 282 g Mg O u. 0.036 018 g P<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 2.94 % Mg O; 0.3137 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 0.200 688 g P<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 34.28 % P<sub>1</sub> O<sub>3</sub>.

2. 0.7208 g tr. Subst. mit 0.0136 g CO<sub>2</sub> = 0.5611 g Asche mit 0.0037 g CO<sub>2</sub>, daher zu addieren 0.0099 g CO<sub>3</sub> = 0.5710 g Asche = 79.22 %; 0.6444 g CaSO<sub>4</sub> = 0.265 224 g CaO = 36.80 % GaO; 0.0589 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.021 218 g MgO u. 0.037 682 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2.94 % MgO; 0.3249 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.207 856 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 34.06 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tier No. VI. 1. 0.6878 g tr. Subst. mit 0.0141 g CO<sub>3</sub> = 0.5435 g Asche mit 0.0048 g CO<sub>4</sub>, daher zu addieren 0.0093 g CO<sub>4</sub> = 0.5528 g Asche = 80.37 %; 0.6372 g Ca SO<sub>4</sub> = 0.262 262 g Ca O = 38.13 % Ca O; 0.0512 g Mg, P, O, = 0.018 444 g Mg O u. 0.032 706 g P, O<sub>5</sub> = 2.68 % Mg O; 0.3200 g Mg, P<sub>5</sub> O<sub>7</sub> = 0.204 720 g P<sub>5</sub> O<sub>5</sub> = 34.53 % P<sub>5</sub> O<sub>5</sub>.

2. 0.7207 g tr. Subst. mit 0.0148 g  $CO_2 = 0.5644$  g Asche mit 0.0052 g  $CO_2$ , daher zu addieren 0.0096 g  $CO_3 = 0.5740$  g Asche = 79.64 %; 0.6660 g  $CaSO_4 = 0.274110$  g CaO = 38.03 % CaO; 0.0531 g  $Mg_2P_2O_3 = 0.019129$  g MgO u. 0.033971 g  $P_2O_3 = 2.65$  % MgO; 0.3348 g  $Mg_3P_2O_3 = 0.214192$  g  $P_2O_3 = 34.43$  %  $P_2O_3$ .

# Stickstoffbestimmungen; Knochen a. 1 Cc Na OH = 0.002 378 g N.

Tier No. 0.

0.7010 g tr. Subst. = 16.55 Cc Na OH = 0.039356 g N = 5.61 % 0.6183 n = 14.95 n = 0.0355510 n = 5.68 %.

### Tier No. I.

### H. WRISKE:

```
Tier No. II.
0.7443 g tr. Subst. = 19.25 Cc Na OH = 0.045 776 g N = 6.15 % \left. \begin{array}{c} 6.15 \\ 6.14 \end{array} \right. 6.14%
                                      n_{n} = 0.040093 \, n_{n} = 6.12 \, n_{n}
0.6556 , , = 16.86
                                       Tier No. III.
0.5169 g tr. Subst. = 14.16 Cc Na OH = 0.033 672 g N = 6.51 % 
0.5680 n n = 15.66 n n = 0.037 239 n n = 6.55 n 6.53 %.
0.5680^{-} , = 15.66
                                       Tier No. IV.
0.5403 g tr. Subst. = 15.06 Cc Na OH = 0.035 812 g N = 6.63 % 
0.5906 n n n = 16.16 n n = 0.038 428 n n = 6.50 n 
6.57 %.
                                        Tier No. V.
0.5615 g tr. Subst. = 14.76 Cc Na OH = 0.035 099 g N = 6.25 % 0.5648 n n = 14.90 n n = 0.035 432 n n = 6.27 n \left.\right\} 6.26 %.
                                       Tier No. VI.
0.6282 g tr. Subst. = 18.46 Cc Na OH = 0.043 897 g N = 6.99 % 0.6061 n n = 17.46 n n = 0.041 519 n n = 6.85 n \} 6.92 %
               Stickstoffbestimmungen; Knochen b.
                             1 \text{ Cc Na OH} = 0.002378 \text{ g N.}
                                        Tier No. 0.
0.6316 g tr. Subst. = 13.56 Cc Na OH = 0.032245 g N = 5.11\% 5.12%
0.6011 , , = 12.96
                                      n = 0.030818 n = 5.13
                                        Tier No. I.
Tier No. II.
0.6919 g tr. Subst. = 14.55 Cc Na OH = 0.034 600 g N = 5.00 % 0.6226 , , , = 13.00 , , = 0.030 914 , , = 4.97 % 4.99 %.
                                       Tier No. III.
0.5678 g tr. Subst. = 13.26 Cc Na OH = 0.031 512 g N = 5.55 % 
0.6098 , , , = 14.46 , , = 0.034 385 , , = 5.64 , \right\} 5.60 %.
                                       Tier No. IV.
0.6390 g tr. Subst. = 15.46 Co Na OH = 0.036 763 g N = 5.80 % 0.5577 , , , = 13.80 , = 0.032 816 , , = 5.88 , ^{\circ} 5.84 %.
                                       Tier No. VI.
0.6918 g tr. Subst. = 17.06 Cc Na OH = 0.040 568 g N = 5.86 % 0.6286 n n = 15.66 n n = 0.037 239 n n = 5.92 n 5.89 %.
```

## Tierchemisches Institut der Universität Breslau

im Februar 1891.

## Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung einiger Leguminosensamen.

Von

E. SCHULZE, E. STEIGER und W. MAXWELL.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

Zu den landwirtschaftlichen Produkten, welche bei der menschlichen oder tierischen Ernährung eine wichtige Rolle spielen, gehören bekanntlich auch die Samen einiger Leguminosen, so z. B. der Erbsen, Bohnen, Wicken und Lupinen. Analysen dieser durch ihren Eiweissreichtum ausgezeichneten Objekte sind schon in beträchtlicher Anzahl ausgeführt worden; den Ergebnissen derselben haften aber manche Mängel an. Die Ursache dafür liegt einerseits in den Schwierigkeiten, welche mit der quantitativen Bestimmung organischer Pflanzenbestandteile überhaupt verbunden sind, andererseits aber darin, dass man bei Ausführung jener Analysen über die Qualität der in den genannten Samen enthaltenen Stoffe genügende Kentnisse nicht besass und demgemäss auch die quantitative Zusammensetzung derselben nur unvollständig ermitteln konnte.

Seit einer Reihe von Jahren sind im hiesigen agrikulturchemischen Laboratorium über die qualitative Zusammensetzung der obengenannten Samen Untersuchungen im Gange gewesen 1),

<sup>1)</sup> Über die Genesis dieser Arbeiten sei folgendes mitgeteilt: Seit einer längeren Reihe von Jahren hat E. Schulze sich in Verbindung mit mehreren Mitarbeitern bemüht, über die Stoffumwandlungen, welche in keimenden Lupinensamen vorgehen, Aufschluss zu gewinnen. Zur Lösung dieser Aufgabe war es erforderlich, die Bestandteile der ungekeimten Lupinensamen möglichst vollständig zu kennen. Die Ergebnisse, welche bei den bezüglichen Untersuchungen erhalten wurden, erschienen interessant genug, um uns zu veranlassen, auch einige andere Leguminosensamen in Arbeit zu nehmen.

welche hauptsächlich den Zweck hatten, über die stickstofffreien Samenbestandteile vollständigeren Aufschluss zu gewinnen. Nachdem diese Untersuchungen zu Resultaten geführt hatten, welche wir als nicht unwichtig bezeichnen zu dürfen glauben, erschien es angezeigt, auch die quantitative Analyse der genannten Samen zu wiederholen.

Im Folgenden geben wir nun eine Zusammenstellung der bei diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse. Wie es in der Natur der Sache liegt, stellen wir die Resultate der qualitativen Untersuchung voran; dieselben werden aber, soweit darüber schon früher Publikationen von uns gemacht wurden, mit dem Hinweis auf letztere nur in grösster Kürze mitgeteilt. Dann beschreiben wir die für die quantitativen Analysen verwendeten Methoden. Den Schluss machen die bei diesen Analysen erhaltenen Ergebnisse.

Auf Vollkommenheit können unsere Untersuchungen keinen Anspruch machen. Wir können nicht behaupten, die Bestandteile der untersuchten Samen ihrer Qualität nach sämtlich erkannt zu haben. Demnach sind auch die Resultate der quantitativen Analysen noch als lückenhaft anzusehen. Dazu kommt noch, dass kaum irgend einer der organischen Samenbestandteile sich mit völliger Genauigkeit quantitativ bestimmen lässt. Wenn aber aus diesen Gründen unsere Analysen noch als verbesserungsfähig bezeichnet werden müssen, so darf doch wenigstens wohl behauptet werden, dass sie gegenüber den früher publizierten Analysen der gleichen Samen einen Fortschritt darstellen.

Es sei noch erwähnt, dass die quantitative Analyse der Lupinensamen vorzugsweise durch E. Steigeb, diejenige der Erbsen, Ackerbohnen und Wicken vorzugsweise durch W. Maxwell ausgeführt wurde; eine Anzahl von Bestimmungen, welche zur Ergänzung der von den Genannten gemachten Analysen erforderlich waren, verdanken wir aber der Gefälligkeit des Herrn E. Winterstein, z. Z. Assistent am hiesigen Laboratorium. Von den qualitativen Untersuchungen ist ein beträchtlicher Teil durch E. Schulze ausgeführt worden; auch hat der letztere als Berichterstatter fungiert.

## I. Die Samen der gelben Lupine (Lupinus luteus)1).

Da es ein Hauptzweck der Untersuchung dieser Samen war, behufs eines Studiums der mit dem Keimungsvorgang verbundenen Stoffumwandlungen die Zusammensetzung des eigentlichen Samenkörpers (des Embryo's) möglichst genau kennen zu lernen, so wurde letzterer getrennt von den Samenschalen in Arbeit genommen<sup>2</sup>).

### A. Bestandteile der entschälten Samen.

Bekanntlich sind die Lupinensamen ausserordentlich reich an Eiweissstoffen. Letztere sind vorzugsweise durch Ritthausen untersucht worden. Nach einer neueren Publikation desselben<sup>3</sup>) finden sich in den genannten Samen Conglutin und Legumin vor, letzteres jedoch in geringerer Menge als ersteres. Ferner ist in geringerer Quantität ein in seinen Eigenschaften dem Albumin nahestehender Eiweissstoff vorhanden, welcher beim Erhitzen eines wässrigen Samen-Extrakts sich in weissen Flocken abscheidet.

Dass auch Nuclein in den Samen sich vorfindet, war von vornherein anzunehmen. In Übereinstimmung damit steht

<sup>1)</sup> Diese Samen waren von Metz & Comp. in Steglitz bei Berlin bezogen.

<sup>2)</sup> Allerdings sind für einen Teii der qualitativen Versuche Samen verwendet worden, welche von den Schalen nicht vollständig befreit waren. Das betreffende Material war gewonnen worden, indem man die Samen auf einer Mühle zerschrotete und dann auf ein ziemlich weitmaschiges Sieb brachte; der grösste Teil der Schalen blieb auf letzterem zurück, während das aus den Kernen entstandene grobe Pulver mit einem Teil der Schalen hindurch ging; dasselbe wurde dann weiter gepulvert und für die Versuche verwendet. Später hatte Herr J. Maggi in Kemptthal bei Winterthur die Gefälligkeit, mittelst maschineller Einrichtungen eine grössere Quantität Lupinensamen für uns entschälen zu lassen.

Es braucht übrigens kaum gesagt zu werden, dass wir in der später folgenden Zusammenstellung der Bestandteile der entschälten Samen keinen Stoff aufgeführt haben, von dem wir uns nicht überzeugten, dass er sich wirklich in den entschälten Samen und nicht etwa nur in den Samenschalen vorfindet.

Die für die quantitativen Bestimmungen verwendeten Samen wurden von uns selbst sorgfältig entschält, nachdem wir sie zuvor im Wasser hatten aufquellen lassen (vergl. p. 275 und 276).

<sup>3)</sup> Journal für praktische Chemie, N. F. Bd. XXVI, p. 422.

die Thatsache, dass man einen stickstoffhaltigen Rückstand erhält, wenn man die fein zerriebenen Samen mit Verdauungsfüssigkeit behandelt. Es ist möglich, dass dieser Rückstand auch etwas Plastin einschliesst — einen Körper, welcher bekanntlich mit den Nucleinen die Unlöslichkeit in Verdauungsfüssigkeit teilt, sich aber von demselben dadurch unterscheidet, dass er auch in verdünnten Alkalien unlöslich ist. Wenn man die auf's Feinste gepulverten entschälten Lupinensamen wiederholt mit kalter verdünnter Kalilauge behandelt, so bleibt ein stickstoffhaltiger Rückstand; es ist nicht unmöglich, dass derselbe Plastin einschliesst.

Die Lupinensamen enthalten bekanntlich anch Alkaloide. Dieselben sind von verschiedenen Forschern, zuletzt von G. Baumer untersucht und mit den Namen Lupinin und Lupinidin belegt worden. Wir verweisen in betreff des näheren auf die Abhandlungen des genannten Forschers<sup>1</sup>).

Dass auch Lecithin in den Lupinensamen sich findet, ist von uns mit Sicherheit nachgewiesen worden<sup>2</sup>). Dasselbe geht bei Behandlung der fein gepulverten Samen mit Äther nur teilweise in Lösung, lässt sich aber aus dem bei dieser Extraktion bleibenden Rückstand durch heissen Weingeist ausziehen. Unter Benutzung dieses Umstandes kann man das Licithin aus den Lupinensamen fast völlig rein darstellen<sup>3</sup>).

Cholesterin (Phystosterin) ist aus den Lupinensamen durch E. Schulze und J. Barbieri<sup>4</sup>) dargestellt und genauer untersucht worden, später auch durch H. Jacobson<sup>5</sup>). Nach dem Letzteren findet sich in dem aus dem Lupinensamenfette erhaltenen Roh-Cholesterin auch ein wenig Cerylalkohol vor, woraus auf das Vorhandensein einer sehr geringen Menge von wachsartiger Substanz in den genannten Samen zu schliessen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Diese Zeitschrift, Bd. XXVII, p. 15, Bd. XXX, p. 295 und Bd. XXXI, p. 139.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) M. vgl. Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XIII, p. 373, sowie die in der nachfolgenden Anmerkung citierte Abhandlung.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) M. vgl. E. Schulze und A. Likiernik, Darstellung von Licithin aus Pflanzensamen, Berichte der chem. Gesellschaft, Bd. XXIV, p. 71.

<sup>4)</sup> Journal für praktische Chemie, N. F. Bd. XXV, p. 159.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) H. JACOBSON, Über einige Pflanzenfette, Inauguraldissertation (Königsberg i. P. 1887), sowie Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XIII, p. 32.

ist. Doch geben Jacobson's Untersuchungen keinen Aufschluss darüber, ob dieselbe sich in den Samenschalen oder im Embryo vorfindet.

Glyceride sind leicht in dem aus den Lupinensamen dargestellten Ätherextrakt nachzuweisen. Dass daneben auch eine geringe Menge von freien Fettsäuren sich findet, geht aus dem Resultat hervor, welches bei Titration des ätherischen Extrakts mit einem Alkali nach dem von Stohmann und von Rechenberg angegebenen Verfahren erhalten wurde<sup>1</sup>). Auch Stellwag<sup>2</sup>) fand im Ätherextrakt aus Lupinensamen einen geringen Gehalt an freien Fettsäuren.

Stärkmehl war in den von uns untersuchten Samen nicht aufzufinden 8). Auch Rohrzucker liess sich aus denselben nach dem von E. Schulze 1) beschriebenen Verfahren nicht zur Abscheidung bringen. Ferner war in einem mit kaltem oder schwach erwärmtem Wasser dargestellten Samen-Extrakt keine Glukose nachzuweisen. Dagegen enthalten die Samen ein in Wasser und in stark verdünntem Weingeist lösliches, den Dextrinen nahestehendes Kohlenhydrat, das \(\beta\text{-Galak-}\) Was die Eigenschaften desselben betrifft, so sei unter Hinweis auf unsere früheren Publikationen b) hier nur erwähnt, dass es in wässriger Lösung die Ebene des polarisierten Lichts stark nach rechts dreht, dass es nicht auf die Fehling'sche Flüssigkeit wirkt, nach dem Erhitzen mit einer Mineralsäure dieselbe aber stark reduziert, dass es beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Galaktose und eine andere, bis jetzt nicht identifizierte Glukose, beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, dass es endlich bis jetzt nicht in Krystallform übergeführt werden konnte.

· Neben dem β-Galaktan findet sich in den Lupinen auch noch ein in Wasser unlösliches Kohlenhydrat vor, welches bei der Hydrolyse Galaktose und beim Erhitzen mit Salpeter-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, p. 410.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst, Bd. XXXVII, p. 135.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Herr Professor C. Cramer in Zürich hatte die Gefälligkeit, zwei Muster unserer Lupinensamen auf Stärkmehl zu untersuchen. Er fand sie stärkmehlfrei.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, p. 408.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Ebendaselbst, Bd. XXXVI, p. 417, sowie Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XI. p. 373.

säure Schleimsäure liefert; demselben wurde von uns der Name Paragalaktan beigelegt¹). Es lässt sich schon durch Kochen mit sehr verdünnten Mineralsäuren verzuckern und liefert dabei neben Galaktose eine Pentaglukose, (nach neueren Versuchen wahrscheinlich Arabinose). Man kann nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass dasselbe eine einheitliche Substanz ist; einige Umstände machen es sogar wahrscheinlich, dass es aus zwei von einander verschiedenen Kohlenhydraten besteht, von denen das eine bei der Hydrolyse Galaktose, das andere eine Pentaglukose (Arabinose) liefert. Für die Zwecke, welche bei unseren Untersuchungen verfolgt wurden, ist dies aber ziemlich gleichgültig, und wir wollen daher der Bequemlichkeit halber auch hier von dem Paragalaktan als von einem einheitlichen Körper reden.

Die im vorigen genannten Kohlenhydrate vertreten in den Lupinensamen das Stärkmehl. Wir haben nachweisen können, dass sie während der Keimung der Samen dem Verbrauch unterliegen<sup>2</sup>). Auch wird man annehmen dürfen, dass sie bei der Verfütterung der Samen an landwirtschaftlichen Nutztieren als Nährstoffe fungieren. Was speziell das Paragalaktan betrifft, so haben wir allerdings nicht nachweisen können, dass dasselbe von den Fermenten des Tierkörpers gelöst wird; da es aber schon durch sehr verdünnte Säuren rasch in Zucker übergeführt wird, so muss es doch für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass es bei der tierischen Verdauung zur Resorption gelangt.

Das Paragalaktan ist Bestandteil der verdickten Zellwandungen der Kotyledonen. Neben demselben findet sich in den Zellwandungen Cellulose vor. Es ist von uns nachgewiesen worden, dass dieselbe bei der Behandlung mit starker Schwefelsäure Traubenzucker (Dextrose) liefert<sup>3</sup>).

Die in den Lupinensamen enthaltenen Kohlenhydrate schliessen also Anhydride von mindestens drei Glukosen, nämlich des Traubenzuckers, der Galaktose und einer Pentaglukose, ein.

<sup>1)</sup> M. vgl. diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, p. 441, sowie Zeitschrift f. physiolog. Chemie, Bd. XIV, p. 233.

<sup>2)</sup> M. vgl. diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, p. 459.

<sup>3)</sup> M. vgl. Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. XXIII, p. 2579.

Von organischen Säuren ist in den Lupinensamen Citronensäure nachgewiesen worden, und zwar zuerst durch A. Beyer¹), dann auch durch Ritthausen²), sowie durch E. Schulze und W. Umlauft³). Nach Ritthausen finden sich in den genannten Samen auch Äpfelsäure und Oxalsäure vor. Bei einer Prüfung der Samen auf die letztere Säure erhielten wir ein negatives Resultat; dieselbe ist also vermutlich kein konstanter Bestandteil der Lupinensamen.

In der nachfolgenden Zusammenstellung der Bestandteile der entschälten Lupinensamen sind diejenigen Stoffe, deren Nachweis nicht mit Sicherheit erfolgt ist, mit einem? bezeichnet.

Eiweissstoffe (Conglutin, Legumin, Albumin),
Nuclein,
Plastin, ?
Alkaloide (Lupinin, Lupinidin),
Lecithin,
Cholesterin,
Glyceride,
Freie Fettsäuren,
Wachsartige Stoffe, ?
β-Galaktan,
Paragalaktan,
Cellulose,
Lösliche organische Säuren (Citronensäure, Äpfelsäure,
Oxalsäure),
Mineralstoffe.

Ehe wir zur Beschreibung der für die quantitative Analyse der Lupinensamen verwendeten Methoden übergehen, wollen wir zunächst angeben, in welcher Weise die Samen für die Analyse vorbereitet wurden.

Um die Samen von den Schalen zu befreien, liessen wir sie in Wasser aufquellen und zogen dann die Schalen ab; es wurde Sorge getragen, dass das Abziehen der Schalen möglichst bald nach dem Aufquellen erfolgte. Die entschälten Samen wurden in einem Trockenschrank bei 60—70° getrocknet, sodann zerkleinert, schliesslich auf einer Dreefs'schen Mühle

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift. Bd. XIV. p. 165.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Die Eiweisskörper etc., p. 195.
<sup>3</sup>) Landw. Jahrbücher, Bd. V, p. 841.

in ein staubseines Pulver verwandelt. Dieses Pulver diente zu den quantitativen Bestimmungen. Die Ergebnisse der letzteren wurden auf die Samentrockensubstanz umgerechnet, auf Grund einer in dem Samenpulver in bekannter Weise ausgeführten Trockensubstanzbestimmung.

Da es nicht unmöglich ist, dass schon während des Aufquellens der Samen eine Veränderung der stickstoffhaltigen Bestandteile beginnt, so haben wir ein kleines Quantum der Samen von den Schalen befreit, ohne die Samen zuvor aufquellen zu lassen. Das so gewonnene schalenfreie Material wurde für die Bestimmungen verwendet, welche die Ermittlung der Verteilung des Gesamtstickstoffes auf die verschiedenen Stoffgruppen zum Zweck hatten.

Über die zur quantitativen Analyse der entschälten Samen

angewendeten Methoden ist Folgendes anzugeben 1):

Die Bestimmung der auf Proteinstoffe (Eiweisssubstanzen, Nuclein, Plastin) fallenden Stickstoffmenge geschah nach dem von Stutzer angegebenen Verfahren. Dasselbe ist so bekannt, dass über die Art und Weise der Ausführung nichts gesagt zu werden braucht. Durch Subtraktion dieser Stickstoffmenge vom Gesamtstickstoff ergab sich die auf nichtproteinartige Verbindungen fallende Stickstoffquantität.

Wieviel Stickstoff den in Verdauungsflüssigkeit unlöslichen Verbindungen angehörte, wurde gleichfalls nach den von Stutzer gegebenen Vorschriften bestimmt. Doch haben wir als Verdauungsflüssigkeit nur "salzsauren Magensaft" nicht auch Pancreasextrakt angewendet. Die Verwendung des letzteren erschien in diesem Falle nicht erforderlich, weil bei Einwirkung des Magensaftes nur eine sehr geringe Quantität von Stickstoffverbindungen ungelöst blieb. Nach Subtraktion der diesen Verbindungen angehörenden Stickstoffmenge vom "Proteïnstick-

<sup>1)</sup> In Bezug auf einige der zur Verwendung gekommenen Methoden könnten wir auf Angaben verweisen, welche sich in der in Bd. 36 dieser Zeitschrift publizierten Abhandlung von E. Schulze und E. Stricke "Über die stickstofffreien Bestandteile der Lupinensamen und über die Umwandlung derselben während des Keimungsvorganges" finden. Wir ziehen es jedoch vor, in den Mitteilungen über die analytischen Methoden an dieser Stelle vollständig zu sein — schon deshalb, weil das hier Gesagte grösstenteils auch für die Analyse der Wicken, Erbsen und Ackerbohnen (m. vgl. Abschnitt II dieser Abhandlung) gilt.

stoff" blieb die Stickstoffquantität übrig, welche auf Eiweissstoffe fällt.

Nachdem in dieser Weise die Verteilung des Stickstoffes auf die verschiedenen Stoffgruppen bestimmt war, mussten noch Prozentzahlen für den Gehalt der Samen an Eiweissstoffen etc. gewonnen werden. Zur Ermittlung des prozentigen Eiweissgehaltes einer Substanz multipliziert man bekanntlich in der Regel die für den "Eiweissstickstoff" gefundene Zahl mit 6,25. Bei Anwendung dieses Faktors wird vorausgesetzt, dass die vorhandenen Eiweisssubstanzen 16% Stickstoff enthalten. Im vorliegenden Falle trifft diese Voraussetzung nicht zu; denn für das Conglutin der Lupinensamen wird ein Stickstoffgehalt von 18,4%, für das Legumin ein solcher von 17,4%, für das Pflanzenalbumin ein solcher von 17,2% angegeben. Das Mittel aus diesen Zahlen beträgt 17,66%. Dieser Mittelzahl entspricht der von uns verwendete Faktor 5,66. Allerdings ist derselbe wohl etwas zu hoch, weil der stickstoffreichste der oben genannten Eiweissstoffe, nämlich das Conglutin, sich in den Lupinensamen in grösserer Menge vorfindet, als das Legumin und das Albumin. Da man aber diese drei Eiweissstoffe nicht getrennt bestimmen kann, so ist es nicht möglich, einen völlig korrekten Faktor zu ermitteln. Es erscheint demuach zur Zeit als das Geeignetste, die obige Mittelzahl zur Ableitung eines Faktors zu benutzen.

Um den Prozentgehalt der Samen an den in Verdauungsflüssigkeit unlöslichen Stickstoffverbindungen (Nuclein, Plastin) zu ermitteln, haben wir die auf solche Verbindungen fallende Stickstoffmenge mit 8,0 multipliziert. Dabei stützen wir uns darauf, dass für Nuclein ein mittlerer Stickstoffgehalt von 13,0%, für Plastin ein solcher von 12,0% angegeben wird. Der Mittelzahl (= 12,5%) entspricht der oben angegebene Faktor. Allerdings ist das Vorhandensein von Plastin von uns nicht sicher bewiesen worden. Da indessen Nuclein und Plastin im Stickstoffgehalt nicht sehr weit differieren und da ferner die Quantität der in Verdauungsflüssigkeit unlöslichen Stickstoffverbindungen hier nur eine sehr geringe ist, so kann den Fehlern, welche dieser Art der Berechnung etwa anhaften, ein grosses Gewicht nicht beigelegt werden.

<sup>1)</sup> In einigen Conglutinpräparaten fand RITTHAUSEN sogar noch einen höheren Stickstoffgehalt.

Die Lupinen-Alkaloide bestimmten wir nach einem von E. WILDT 1) angegebenen und von E. Täuber 2) modifizierten Verfahren in folgender Weise: Abgewogene Proben (7-10 g) des Samenpulvers wurden mit 250 ccm 80% igen Alkohols mehrmals ausgekocht. Zum Extrakt fügten wir 25-30 Tropfen verdünnter Salzsäure und destillierten sodann den Alkohol fast vollständig ab. Die rückständige Flüssigkeit wurde in ein Becherglas gegossen und auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedunstet. Diesen dickflüssigen Rest brachten wir in einen Scheidetrichter und schüttelten ihn dort fünf Mal mit ie 50 ccm Petroleumäther aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge liessen wir bei gelinder, zuerst nur 50°C betragenden Wärme bis beinahe zur Trockne eindampfen, nahmen dann den Rückstand in verdünntem Ammoniak unter Hinzufügen von wenig Kalilauge auf und schüttelten die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit je 50 ccm Petroleumäther mehrmals aus. Gesamtalkaloide enthaltenden ätherischen Auszug filtrierten wir in ein trockenes Kölbchen und destillierten den Äther ab. Der Rückstand wurdo im Kölbchen bei 50°C getrocknet und gewogen.

Um den Lecithingehalt der Samen zu bestimmen, extrahierten wir die letzteren zuerst mit Äther, dann bei Wasserbadhitze mit absolutem Alkohol. Der alkoholische Auszug wurde bei gelinder Wärme eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit Äther behandelt, bis nichts mehr in Lösung ging. Den Extrakt dunsteten wir zusammen mit dem zuerst gewonnenen ätherischen Auszug in einer Platinschale ein, mengten den Rückstand mit Soda und Salpeter, glühten sodann bis zum Verbrennen der Kohle, lösten die Schmelze in Wasser und bestimmten in der Lösung die Phosphorsäure nach der Molübdän-Methode. Durch Multiplikation der dabei erhaltenen Magnesiumpyrophosphat-Menge mit dem Faktor 7,2703 ergab sich die Lecithinquantität 3).

Wenn man in solcher Weise den Lecithingehalt einer Pflanzensubstanz bestimmt, so setzt man voraus, dass dieselbe keine andere in Äther lösliche Phosphorverbindung enthält, als

<sup>1)</sup> Milchzeitung, 8. Jahrgang, Nr. 11

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXIX, p. 452.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) M. vgl. HOPPE-SEYLER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chem. Analyse, 5. Auflage, p. 82 und 168.

Lecithin. Dass es nötig ist, bei Bestimmung des letzteren auch den in Äther löslichen Teil des Alkoholextraktes zu berücksichtigen, geht aus den von E. Schulze und E. Steiger 1) ausgeführten Versuchen hervor. Da aus diesen Versuchen ferner sich ergab, dass man bei Pflanzensamen zu dem gleichen Resultat gelangt, wenn man statt des in Äther löslichen Teiles des Alkoholextraktes den letzteren ganz verwendet, so haben wir dies bei einigen Bestimmungen gethan.

Zur Bestimmung des Cholesterins wurde der aus einer abgewogenen, nicht unter 50 g betragenden Materialmenge gewonnene Ätherextrakt mit Hülfe alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung im Wasserbade eingedunstet, bis der Weingeist fast vollständig verjagt war, der Verdampfungsrückstand in viel Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit mit ungefähr dem gleichen Volumen Äther durchgeschüttelt. Es entstand eine Emulsion, welche sich nach längerem Stehen<sup>2</sup>) in eine wässerige und eine ätherische Schicht trennte. Die letztere wurde nach völliger Klärung abgehebert, die wässerige Schicht sodann noch zwei Mal in der gleichen Weise mit Äther behandelt. Den bei Destillation der vereinigten ätherischen Auszüge verbleibenden Rückstand lösten wir in möglichst wenig heissem Weingeist. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle wurden abfiltriert, mit kaltem Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Eine aus der Mutterlauge, nach genügender Konzentration derselben, sich noch ausscheidende geringe Krystallmenge wurde ebenso wie die erste Krystallisation behandelt und dann mit dieser vereinigt.

Das in dieser Weise aus den Lupinensamen gewonnene Cholesterin (Phytosterin) ist nicht völlig rein, wie sein Schmelzpunkt zeigt <sup>3</sup>). Der daraus entspringende Fehler wird ver-

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. XIII, p. 365.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Oft erst nach mehreren Tagen. Dass darin eine Unbequemlichkeit liegt, ist nicht zu leugnen. Bei Ausführung zahlreicher Cholesterinbestimmungen in verschiedenem Material im hiesigen Laboratorium ist aber kaum jemals der Fall vorgekommen, dass eine Scheidung der Emulsion nicht zu erreichen war.

<sup>3)</sup> Eine Probe des so gewonnenen Cholesterins schmolz bei 1270 Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Weingeist zeigte das Präparat einen Schmelzpunkt, welcher mit demjenigen des reinen Phytosterins (136—1370) übereinstimmte; demnach kann die Quantität der im Rohprodukt vorhandenen Verunreinigungen nicht gross gewesen sein.

mutlich dadurch mehr als vollständig kompensiert, dass aus der alkoholischen Lösung das Cholesterin nicht völlig auskrystallisiert. Dass übrigens aus diesen und anderen Gründen die in der beschriebenen Weise gewonnenen Gehaltszahlen nur als opproximative gelten können, liegt auf der Hand; für die Zwecke aber, welche in einer Untersuchung, wie es die hier vorliegende ist, verfolgt werden, sind jene Zahlen ohne Zweifel brauchbar — um so mehr, als der Cholesteringehalt der Pflanzensamen nur ein sehr niedriger ist. Einwände, welche vor kurzem durch H. Bubchard 1) gegen das beschriebene Verfahren erhoben wurden, sind von E. Schulze 2) zurückgewiesen worden.

Die Gesamtmenge des Ätherextraktes bestimmten wir in bekannter Weise durch Extraktion des Samenpulvers mit Äther, Eindunsten der filtrierten Lösung und Wägen des getrockneten Rückstandes. Bei den Samen A wurde käuflicher Äther absolutus, bei den Samen B über Natrium entwässerter Äther verwendet; im ersteren Falle wurde der Rückstand im Luftbade bei 100°, im letzteren Falle im Wasserstoffstrome bei Wasserbadhitze getrocknet.

Der nach Abzug des Cholesterins und der in die ätherische Lösung übergegangene Lecithinmengen (berechnet aus dem Phosphorgehalt derselben) übrig bleibende Teil des Ätherextraktes wurde als Glyceride und freie Fettsäuren in Rechnung gestellt. Allerdings kann dieser Teil des Ätherextraktes auch wachsartige Substanzen einschliessen; die Quantität derselben scheint aber nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen in den Lupinensamen nur eine so geringe zu sein, dass sie hier wohl ganz unberücksichtigt bleiben kann 3).

Den Gehalt der Samen an  $\beta$ -Galactan berechneten wir aus der Glukosemengs, welche sich in einem mit heissem Wasser hergestellten Samenextrakt nach dem Erhitzen mit Salzsäure vorfand. In wie weit dieses Verfahren ein berechtigtes ist, lässt sich aus den von E. Schulze und E. Steiger in dieser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Beiträge zur Kenntnis der Cholesterine, Inauguraldissertation, Rostock 1889.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. XIV p. 491.

<sup>3)</sup> JACOBSON (l. c.) fand in dem aus Lupinensamen abgeschiedenen Roh-Cholesterin nur eine der Quantität nach geringe Beimengung von Cerylalkohol. Es ist ferner aber unentschieden, ob derselbe aus dem eigentlichen Samenkörper oder aus den Samenschalen stammte.

Zeitschrift ') gemachten Darlegungen ersehen. Über die Details des Verfahrens ist folgendes anzugeben: Man extrahiert eine abgewogene Menge des Samenpulvers ') vollständig mit heissem Wasser, setzt dem Extrakt so viel Salzsäure zu, dass er 2¹/₂⁰/₀ von letzterer enthält ') und kocht drei Stunden lang im Rückflusskühler. Nach dem Erkalten neutralisiert man die Flüssigkeit nahezu durch Natronlauge und setzt sodann Phosphorwolframsäure hinzu, so lange noch eine sofort sich bildende Fällung entsteht. Die Flüssigkeit wird mitsamt dem Niederschlage auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und filtriert. Einen abgemessenen Anteil des Filtrats neutralisiert man annähernd mit Barytwasser '), entfernt den dabei entstehenden Niederschlag durch Filtration ') und bestimmt im Filtrat die Glukose mittelst Fehling'scher Lösung.

Bei den Samen A verfuhren wir in so fern anders, als wir den wässerigen Samenextrakt vor dem Erhitzen mit Salzsäure durch Behandlung mit Phosphorwolframsäure einer Reinigung unterwarfen. Im übrigen war das Verfahren das gleiche.

Die Zuckerbestimmungen wurden teils nach dem gewichtsanalytischen Verfahren, teils durch Titration ausgeführt. Bei Berechnung der Resultate entsprang eine Schwierigkeit dem Umstande, dass uns nicht bekannt war, welche Glukose sich neben Galaktose in den mit Salzsäure erhitzten Extrakten vorfand. Wir haben die Berechnung so ausgeführt, als ob

<sup>1)</sup> Bd. XXXVI, p. 434 ff.

<sup>3)</sup> Es scheint günstig zu sein, wenn man dasselbe zuvor mit Äther extrahiert.

<sup>8)</sup> Es sei hier eine fehlerhafte Angabe korrigiert, welche sich in der Abhandlung von E. Schulze und E. Steiger in dieser Zeitschrift, Bd. XXXVI, p. 437 findet. Bei Beschreibung des zur Bestimmung des β-Galaktans verwendeten Verfahrens ist dort in der Anmerkung 1 angegeben, dass auf 200 ccm Flüssigkeit 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,25 zugefügt seien. Es muss heissen "vom spez. Gew. 1,125". Das Gleiche gilt für die Angabe in der Anmerkung 1 auf p. 458.

<sup>4)</sup> Man darf nicht so viel Barytwasser zusetzen, dass die Flüssigkeit alkalisch wird, da man sonst Verluste an Zucker hat. Es sei hier noch erwähnt, dass ein geringer Barytgehalt der für die Bestimmung der Glukose mittelst Fehling'scher Flüssigkeit benutzten Lösung einen Fehler nicht bedingt, da derselbe trotz des Gehaltes jener Flüssigkeit an Sulfaten eine Ausscheidung von Baryumsulfat nicht zur Folge hat.

<sup>5)</sup> Dieser Barytniederschlag kann mit heissem Wasser ausgewaschen werden.

Invertzucker vorläge. Dieses Verfahren ist freilich ein ziemlich willkürliches 1) und es ist keineswegs unmöglich, dass wir richtigere Resultate erhalten hätten, wenn wir das Reduktionsvermögen unseres Glukose-Gemenges gleich demjenigen des Traubenzuckers gesetzt hätten. Die bei letzterer Annahme sich berechnenden Zahlen weichen indessen vor den auf ersterem Wege erhaltenen Werten nicht so weit ab, dass auf die Differenzen in diesem Falle Gewicht zu legen wäre; denn es handelt sich ja hier um Bestimmungen, deren Ergebnisse nur als approximative hinzustellen sind.

Die quantitative Bestimmung des Paragalaktans suchten wir bei den Samen B in folgender Weise auszuführen: Der bei Extraktion des Samenpulvers mit Äther, Alkohol und Wasser verbliebene Rückstand wurde 3, bezw. 6 Stunden lang mit 21/20/2 iger Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, die so erhaltene zuckerhaltige Lösung nach dem Erkalten mit Phosphorwolframsäure in möglichst geringem Überschuss versetzt und mit dem Niederschlage auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Einen abgemessenen Teil des Filtrates neutralisierten wir annähernd mit Barytwasser, filtrierten noch einmal und bestimmten im Filtrat die Glukose nach dem gewichtsanalytischen Die Berechnung wurde so ausgeführt, als ob In-Verfahren. vertzucker vorläge. Für die Berechnung wurde das Mittel aus den bei dreistündiger und bei sechsstündiger Kochdauer erhaltenen Resultaten genommen 2).

Bei den Samen A schlugen wir einen etwas verschiedenen Weg ein: Wir kochten das Samenpulver, ohne es zuvor mit Wasser zu extrahieren, mit verdünnter Salzsäure und bestimmten in der so erhaltenen Flüssigkeit die Glukose. Von der Gesamtmenge der letzteren wurde die vom  $\beta$ -Galaktan herrührende Quantität abgezogen; der Rest wurde dem Paragalaktan zuge-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Über die Gesichtspunkte, welche zur Wahl dieses Verfahrens führten, haben sich E. Schulze und E. Steiger in dieser Zeitschrift, Bd. XXXVI, p. 437 geäussert.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Eine Bestätigung der auf diesem Wege gefundenen Gehaltszahl scheint darin zu liegen, dass der Rest, welcher nach Abzug der Proteinstoffe (berechnet aus dem Stickstoffgehalt), der Rohfaser und der Mineralstoffe vom Gewicht des bei successiver Extraktion des Samenpulvers mit Äther, Alkohol und Wasser verbliebenen Rückstandes übrig bleibt, ungefähr so viel ausmacht, wie die nach dem angegebenen Verfahren gefundene Paragalaktanmenge (m. vgl. diese Zeitschrift, Bd. 36, p. 459).

rechnet. Es wurde angenommen, dass 100 Teile Paragalaktan 111 Teile Glukose liefern können.

Es sei hier noch einmal hervorgehoben, dass die für das  $\beta$ -Galaktan und für das Paragalaktan gefundenen Gehaltszahlen höchstens als approximative angesehen werden können<sup>1</sup>). Was insbesondere das Paragalaktan betrifft, so ist eine genaue quantitative Bestimmung desselben mittelst des von uns angewendeten Verfahrens schon deshalb unmöglich, weil es sich in den Samen neben Cellulose vorfindet, welche durch stark verdünnte heisse Mineralsäuren zwar sehr langsam angegriffen wird, aber denselben doch nicht völlig widersteht.

Zur Bestimmung des Rohfaser-Gehaltes wurden abgewogene Quantitäten des Samenpulvers zuerst mit kalihaltigem Wasser extrahiert, um den grössten Teil der Eiweissstoffe zu entfernen, dann mit  $1^1/_4$   $0/_0$  iger Kalilauge, schliesslich mit 2  $0/_0$  iger Essigsäure ausgekocht. Die Bestimmungen wurden im übrigen so ausgeführt, wie es gewöhnlich geschieht. Die im Vorigen angegebenen Abweichungen vom gewöhnlichen Verfahren motivieren sich der Hauptsache nach durch den ausserordentlich hohen Eiweissgehalt der Lupinensamen. Dass statt der gewöhnlich angewendeten  $1^1/_4$   $0/_0$  igen Schwefelsäure 2  $0/_0$  ige Essigsäure gewählt wurde, hatte seinen Grund in der vielleicht nicht berechtigten Befürchtung, dass die in dem Samenkörper enthaltene Cellulose durch stärkere Säuren beträchtlich angegriffen würde.

Zur approximativen Bestimmung der organischen Säuren wurde folgender Weg eingeschlagen: Der wässerige, möglichst

<sup>1)</sup> Um nach den zur Anwendung gekommenen Verfahren genaue Zahlen für den Gehalt der Samen an  $\beta$ -Galaktan und Paragalaktan zu erhalten, müsste man erstens genau wissen, welche Glukosen die genannten Kohlenhydrate bei der Inversion neben Galaktose liefern; zweitens müsste genan bekannt sein, wie lange man mit einer verdünnten Säure erhitzen muss, um jene Kohlenhydrate vollständig in Zucker überzuführen; es müsste also eine Reihe Versuche vorliegen, wie sie z. B. in Bezug auf die Bestimmung des Stärkmehls ausgeführt worden sind. Die in dieser Richtung mit dem  $\beta$ -Galaktan und dem Paragalaktan ausgeführten Versuche (m. vgl. diese Zeitschrift, Bd. XXXVI p. 430 und 458) können noch nicht als eine genügende Grundlage angesehen werden. Was das Paragalaktan betrifft, so lässt sich gar nicht genau feststellen, wie lange man mit einer verdünnten Säure kochen muss, um dasselbe vollständig in Lösung zu bringen; denn neben demselben findet sich ja die der Wirkung der Säure nicht völlig widerstehende Cellulose vor.

konzentrierte Extrakt der Samen wurde mit Bleizucker im Überschuss versetzt, der Niederschlag abfiltriert und mit verdünntem Weingeist ausgewaschen. Dieser Niederschlag enthält ausser den organischen Säuren noch Phosphorsäure und Schwefelsäure. Derselbe wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrierte saure Flüssigkeit mit Barytwasser titriert. Subtrahiert man von dem gebrauchten Volumen den zur Neutralisation der Phosphorsäure und Schwefelsäure erforderlichen Anteil (welcher sich nach gewichtsanalytischer Bestimmung der genannten Säuren in abgemessener Menge der vom Schwefelblei abfiltrierten Flüssigkeit leicht berechnen lässt), so bleibt als Rest die zur Sättigung der organischen Säuren verbrauchte Barytwasser-Menge. Letztere wurde auf Citronensäure berechnet.

Die quantitative Bestimmung des Aschen-Gehaltes der Samen wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

Zur Mitteilung der nach diesen Methoden erhaltenen Resultate übergehend, wollen wir zunächst die Zahlen angeben, welche für die Verteilung des Gesamtstickstoffes auf die verschiedenen Stoffgruppen gefunden wurden. Sie beziehen sich, ebenso wie alle später mitgeteilten Prozentzahlen, auf die Trockensubstanz des Untersuchungsmaterials.

η	٦		h	Α,	1 1	م ا	T.
٠,	١.	Я.	n	e	1	I A	

			Entschälte Samen A.	Entschälte Samen B.
Stickstoff	in	Eiweissstoffen	7,86 º/ <sub>0</sub>	9,24 0/0
<b>77</b> ·	"	Nuclein (u. Plastin?)	0,10 "	0,05 "
"	"	nicht proteïnartigen	4.04	0.04
		Verbindungen	1,24 "	0,24 ,,
		Gesamtstickstoff	9,20 %	9,53 %.

Für den Prozentgehalt der entschälten Samen an den näheren organischen Bestandteilen und an Asche ergaben sich folgende Zahlen:

# Tabelle II.

	Entschälte Samen A.	Entschälte Samen B.
Eiweissstoffe	44,48 %	52,30 %
Nuclein (u. Plastin?)	0,80 "	0,40 "

Zu einer Diskussion der vorstehenden Zahlen  $^4$ ) übergehend, wollen wir zunächst darauf aufmerksam machen, dass "unbestimmbare Stoffe" sich in den Samen A in viel grösserer Menge finden, als in den Samen B. Der Grund dafür liegt hauptsächlich darin, dass die Quantität der nichtproteïnartigen Stickstoffverbindungen, welche mit Ausnahme der Alkaloide zu den unbestimmbaren Stoffen gehören, in den Samen A weit grösser ist, als in den Samen B. In den ersteren fällt  $1.24~^0/_0$  Stickstoff auf solche Verbindungen, in den letzteren dagegen nur  $0.24~^0/_0$ . Es sei noch angeführt, dass in einem dritten früher im hiesigen Laboratorium untersuchten Samenmuster der "Nichtproteïnstickstoff"  $0.46~^0/_0$  betrug, in einem vierten Muster  $1.30~^0/_0$ . Aus diesen Zahlen geht mit Sicherheit

¹) Da die Samen A analysiert worden sind, ehe uns bekannt war, dass man bei der Lecithinbestimmung auch den Phosphorgehalt des alkoholischen Extraktes berücksichtigen muss, so wurde bei diesen Samen nur der Phosphorgehalt des Ätherextraktes bestimmt. Bei dieser Sachlage haben wir unter die Zahlen, welche oben für die Zusammensetzung der Samen A angegeben sind, das Mittel aus drei in anderen Mustern der gleichen Samenart ausgeführten Lecithinbestimmungen (m. vgl. w. u.) aufgenommen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Der Alkaloidgehalt der Samen B ist nicht bestimmt worden. Wir haben uns daher gestattet, die für die Samen A gefundene Gehaltszahl auch für die Samen B mit aufzuführen.

<sup>8)</sup> Selbstverständlich schliesst hier, wie in allen anderen Fällen, die für "unbestimmbare Stoffe" angegebene Zahl auch den Verlust ein.

<sup>4)</sup> Zum Vergleich seien hier noch die Resultate angeführt, welche E. Schulze und W. Umlauft (Landw. Jahrbücher, Bd. V, p. 820) bei Analyse

hervor, dass die auf solche Verbindungen fallende Stickstoffquantität in den Lupinensamen stark variiert. Worin der Grund dafür liegt, vermögen wir zwar nicht mit Sicherheit anzugeben; es scheint jedoch, dass der Reifegrad der Samen von Einfluss ist. Dafür spricht der Umstand, dass die Samen B, in denen jene Stickstoffmenge am geringsten war, allem Anschein nach sehr gut ausgereift waren. Dieselben wurden nicht nur vom Lieferanten als "Samen ausgezeichneter Qualität" bezeichnet, sondern zeigten auch einen Grad der Keimfähigkeit, wie wir ihn bei keinem anderen Muster der gleichen Samen gefunden haben. Nicht unmöglich ist es, dass auch das Alter der Samen von Einfluss auf den Gehalt derselben an nichtproteïnartigen Stickstoffverbindungen ist. Wenigstens haben wir in einer lange aufbewahrten Samenprobe einen hohen Gehalt an solchen Verbindungen gefunden; indessen vermögen wir über diesen Punkt etwas bestimmtes zur Zeit nicht auszusagen, da wir bis jetzt nicht das gleiche Samenmuster zu verschiedenen Zeiten (frisch und nach längerer Aufbewahrung) untersucht haben.

Da die auf Alkaloide fallende Stickstoffmenge nur ungefähr  $0.10^{\circ}/_{\circ}$  betragen kann<sup>1</sup>), so müssen in einem Samen,

der entschälten Samen von Lupinus luteus erhalten haben. Wir geben dieselben in etwas anderer Anordnung, als sie sich in der Originalabhandlung finden:

Proteïnstoffe, löslich in Wasser	4.75 %
" unlöslich in Wasser	$\left. \begin{array}{c} 4.75  {}^{0}/_{0} \\ 40.32   , \end{array} \right\}  45.07  {}^{0}/_{0}$
Fett (Ätherextrakt)	7.75 "
Dextrinartige Kohlenhydrate	10.02 "
Citronensäure (und Äpfelsäure)	1.92 "
Robfaser	3.24 "
Stickstofffreie Stoffe unbekannter	Art,
unlöslich in Wasser	16.44 "
Alkaloide, Amide und unbestimml	oare
lösliche Stoffe	11.66 "
Asche	<b>3.90</b> "
	100.00 °/ <sub>0</sub> .

Auf die nicht proteinartigen Stickstoffverbindungen, welche sich unter den nicht zur Bestimmung gelangten Stoffen finden, fielen in diesen Samen 1.30 % Stickstoff. Das Paragalaktan findet sich unter den unlöslichen stickstofffreien Stoffen unbekannter Art vor. Die relativ grosse Quantität der letzteren lässt vermuten, dass der Paragalaktangehalt hier höher war, als in den von uns untersuchten Samen (während der Rohfasergehalt niedriger ist.)

<sup>1)</sup> Wie sich aus dem Gehalt der Samen in Alkaloiden und aus dem durchschnittlichen Stickstoffgehalt der letzteren berechnen lässt.

welcher mehr als 1% Nichtproteïnstickstoff enthält, noch andere nichtproteïnartige Stickstoffverbindungen in ziemlich beträchtlicher Quantität sich vorfinden. Welcher Art dieselben sind, vermögen wir nicht anzugeben. Ob Amide sich vorfinden, ist fraglich. Eine Prüfung auf Asparagin liefert bei den Samen A. ein negatives Resultat. Auch Amidosäuren konnten bisher nicht zur Abscheidung gebracht werden. Trotzdem aber kann es nicht für unmöglich erklärt werden, dass geringe Quantitäten solcher Stoffe sich vorfanden; denn die Abscheidung derselben gelingt in der Regel nicht gut, wenn ihre Quantität zu klein ist.

Ein beträchtlicher Anteil dieser nicht proteïnartigen Stickstoffverbindungen liess sich durch Phosphorwolframsäure ausfällen; als ein Extrakt aus den Samen A mit jenem Reagens versetzt und im Filtrat von dem dabei erhaltenen Niederschlage der Stickstoff bestimmt wurde, fanden sich darin uur noch 0,60 % Stickstoff vor (angegeben in Prozenten der Samentrockensubstanz). Bei drei anderen früher im hiesigen Laboratorium untersuchten Samenmustern enthielten die Filtrate von den Phosphorwolframsäure-Niederschlägen noch folgende Stickstoffmengen:

1. 0.21 º/o

2. 0.37 "

3. 0.26 "

Der Gehalt der Samen an Nucleïn und andern in Verdauungsflüssigkeit unlöslichen Stickstoffverbindungen ist gegenüber dem ausserordentlich hohen Eiweissgehalt sehr gering.

Der Lecithingehalt ist ausser in den Samen B noch in zwei anderen Samenmustern von uns ermittelt worden, so dass im ganzen drei Bestimmungen vorliegen. Dieselben gaben folgende Resultate:

B. 2.16 % C. 2.10 , D. 2.11 , Mittel 2.12 %.

Der Lecithingehalt der Lupinensamen scheint also ein ziemlich gleichmässiger zu sein. Das Gleiche dürfte wohl für den Cholesteringehalt gelten; denn in drei anderen im hiesigen Laboratorium früher untersuchten Mustern der gleichen Samen wurden 0.152, 0.135 und 0.137% Cholesterin

gefunden 1) — Zahlen, welche von den bei der Analyse von den Samen A und B erhaltenen nicht viel abweichen.

Der Gehalt an Glyceriden mit Einschluss der freien Fettsäuren wurde noch in einem dritten Samenmuster bestimmt, und zwar in der gleichen Weise wie bei den Samen B (Extraction mit reinem über Natrium entwässerten Äther etc.) Es liegen also drei Bestimmungen vor, deren Ergebnisse wir im Folgenden zusammenstellen:

6.63 °/<sub>6</sub>
5.83 ,,
5.99 ,,
Mittel 6.15 °/<sub>0</sub>.

Die Quantität des Gesamt-Ätherextraktes schwankt ziemlich stark, da bei der Behandlung der fein gepulverten Samen mit Äther bald mehr bald weniger Lecithin in Lösung geht.

Der Gehalt der Samen an löslichen Kohlenhydraten ist im hiesigen Laboratorium früher noch in zwei anderen Samenmustern bestimmt worden <sup>2</sup>). Die Bestimmung geschah in der Weise, dass ein mittelst warmem Wassers dargestellter und vom Eiweiss möglichst befreiter Samenextrakt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die so erhaltene zuckerhaltige Lösung sodann mit Fehling'scher Flüssigkeit titriert wurde <sup>3</sup>). Aus dem Resultat wurde dann der Gehalt der Samen an dextrinartigen Kohlenhydraten berechnet. Was damals mit diesem Namen belegt wurde, muss heute als  $\beta$ -Galaktan bezeichnet werden. Die Bestimmungen gaben folgende Resultate:

1. 10.02 %. 2. 9.48 ,

Diese Zahlen differieren nur wenig von derjenigen, welche für den  $\beta$ -Galaktangehalt der Samen B gefunden wurde, während die für die Samen A gefundene Zahl beträchtlich niedriger ist. Der  $\beta$ -Galaktangehalt der letzteren Samen muss demnach als ein ungewöhnlich niedriger angesehen werden; es scheint aber,

<sup>1)</sup> M. vgl. diese Zeitschr. Bd. XXXVI, p. 405 und Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. DIX. Alle diese Zahlen beziehen sish auf entschälte Samen.

<sup>2)</sup> M. vgl. Landwirtschaftliche Jahrbücher, Bd. IX, p. 733.

<sup>8)</sup> Das Ergebnis der Titration wurde in diesem Falle so berechnet, als ob Traubenzucker vorläge. Das Endresultat würde etwas höher ausfallen, wenn man wie oben annähme, dass die vorhandene Glukose das Reduktionsvermögen des Invertzuckers besessen hätte.

dass zum Ersatz dafür der Paragalaktangehalt relativ hoch war; denn derselbe übersteigt um circa  $1^{1/2}$   $^{0}/_{0}$  denjenigen, welcher für die Samen B gefunden worden ist.

Schliesslich seien noch einige Angaben über den Verdaulichkeitsgrad der entschälten Samen gemacht.

Von 100 Teilen des Gesamtstickstoffes fanden sich in dem Rückstand, welcher bei Behandlung des entfetteten Samenpulvers mit einem nach Stutzer's Vorschrift bereiteten Extrakt aus Magenschleimhaut übrig blieb, noch folgende Anteile vor:

Bei den Samen A 1.09 Teile

" "В 0.53

Der Verdaulichkeitsgrad der stickstoffhaltigen Samenbestandteile ist also ein ausserordentlich hoher.

Es wurde ferner auch das Gewicht des Rückstandes bestimmt, welcher bei der Behandlung des entfetteten Samenpulvers mit jener Verdauungsflüssigkeit zurückblieb. Im Mittel aus zwei Versuchen betrug dieser Rückstand 6.87 % der schalenfreien Samentrockensubstanz. Derselbe schliesst ausser der Rohfaser die in Verdauungsflüssigkeit unlöslichen Stickstoffverbindungen (Nuclein etc.) und etwas Mineralsubstanz ein. Diese Substanzen machen zusammen 6.3-6.4 % der Samentrockensubstanz aus, also nicht viel weniger, als jener Verdanungsrückstand beträgt. Daraus geht hervor, dass fast alle anderen Samenbestandteile aufgelöst worden waren, auch das Paragalaktan. Die Auflösung des letzteren wird aber vermutlich nicht auf Rechnung des Pepsins, sondern vielmehr auf Rechnung der zur Verdauungsflüssigkeit zugefügten Salzsäure, welche ungefähr 1 º/o der Flüssigkeit ausmacht, zu setzen sein.

In zwei anderen Versuchen betrug der Verdauungsrückstand im Durchschnitt nur 5.78 % vom Gewicht der schalenfreien Samentrockensubstanz, also nur so viel wie die Rohfaser. Dieses Resultat kann wohl nur durch kleine Versuchsfehler zustande gekommen sein, da ja jener Rückstand ausser der Rohfaser und etwas Mineralsubstanz auch die unverdaulichen stickstoffhaltigen Stoffe, welche freilich bei diesen Samen nur 0.40 % der Samentrockensubstanz betragen, einschliesst, wobei allerdings auch zu beachten ist, dass auch die Rohfaser nicht völlig frei von stickstoffhaltigen Stoffen ist.

Endlich wurde auch noch der Rückstand gewogen, welcher bei Behandlung des entfetteten Samenpulvers mit einem nach STUTZER'S Vorschrift bereiteten Pankreasextrakt zurückblieb. Dieser Rückstand betrug im Mittel aus zwei Versuchen 14.4 % der schalenfreien Samentrockensubstanz. Subtrahiert man davon die Rohfaser, die unverdaulichen Stickstoffverbindungen und die beigemengte Mineralsubstanz, so bleiben ungefähr 8 % übrig, d. h. ungefähr so viel, wie der Paragalaktangehalt der Samen beträgt. Daraus ist zu schliessen, dass durch den Pankreasextrakt das Paragalaktan entweder gar nicht oder doch wenigstens nur in geringem Masse angegriffen wurde. Mit dieser Annahme steht auch die Thatsache in Übereinstimmung, dass der bei der Pankreasverdauung verbliebene Rückstand beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galaktose lieferte 1).

#### B. Die Bestandteile der Samenschalen.

Die Schalen der Lupinensamen sind arm an Stickstoffverbindungen. Wenn man sie mit verdünnter Kalilauge extrahiert und die durch Filtration oder durch Abhebern vom Rückstande getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert, so erhält man nur eine schwache Fällung, welche nur eine geringe Menge von Eiweissstoffen einschliesst. In geringer Quantität finden sich in den Schalen auch Stickstoffverbindungen vor, welche in Verdauungsflüssigkeit unlöslich sind.

Alkaloide scheinen in den Schalen ganz zu fehlen, denn ein mit verdünntem Weingeist aus denselben dargestellter Extrakt liefert beim Eindunsten einen Rückstand, welcher nicht bitter schmeckt.

Eine merkwürdige Beschaffenheit zeigt das aus den Schalen dargestellte Rohfett (der Ätherextrakt). Dasselbe bildet eine weisse krystallinische Masse, in welcher Glyceride nicht nachzuweisen waren. Auch Cholesterin fehlte; dagegen fand sich ein dem Cholesterin verwandter Körper vor, welcher von A. Likiernik<sup>2</sup>) im hiesigen Laboratorium näher untersucht und mit dem Namen Lupeol belegt worden ist. Die bei der Elementaranalyse desselben erhaltenen Resultate entsprechen der Formel C<sub>26</sub> H<sub>42</sub>O. Das Lupeol giebt eine eigentümliche Reaction; wenn man eine chloroformige Lösung desselben mit etwas Essigsäure-Anhydrid und einem Tropfen kon-

<sup>1)</sup> M. vgl. diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, p. 446.

<sup>2)</sup> M. vgl. Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. XXIV, p. 183.

zentrierter Schwefelsäure vermischt, so nimmt sie nach einiger Zeit eine violettrote Färbung an. Lecithin fehlt in den Samenschalen.

Ein aus den Samenschalen mittelst heissen Wassers dargestellter Extrakt reduziert nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure die Fehling'sche Flüssigkeit. Wenn man denselben nach Beseitigung der Schwefelsäure eindunstet und den Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.15 erhitzt, so erhält man Schleimsäure. Auch in den Samenschalen findet sich also ein lösliches Kohlenhydrat vor, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glukose übergeht und bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure liefert. Dass dasselbe mit dem in den Kernen enthaltenen β-Galaktan identisch ist, kann wohl für wahrscheinlich erklärt werden.

Daneben findet sich auch Paragalaktan vor. Wenn man die entfetteten Samenschalen mit sehr verdünnter kalter Kalilauge behandelt, sodann mit Wasser auswäscht und den dabei verbliebenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure kocht, so erhält man eine zuckerreiche Lösung. Wenn man dieselbe nach Entfernung der Schwefelsäure eindunstet und den Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure erhitzt, so erhält man Schleimsäure. Ferner liefert jener in Wasser und verdünnter Kalilauge unlösliche Teil der Samenschalen beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrote Flüssigkeit; das gleiche Resultat erhält man, wenn man die beim Kochen dieses Rückstandes mit verdünnter Salzsäure erhaltene Lösung vom Ungelösten abfiltriert, sodann Phloroglucin zusetzt und nun weiter kocht. Diese Beobachtungen führen zu der Schlussfolgerung, dass jener Rückstand Paragalaktan enthält.

Wenn man den in Wasser, verdünnter Kalilauge und heisser verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Teil der Samenschalen mit verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat nach F. Schulze's Vorschrift behandelt, so erhält man eine Cellulose von rein weisser Farbe, welche in Kupferoxydammoniak fast ohne Rückstand sich auflöst und bei der Behandlung mit starker Schwefelsäure Traubenzucker liefert 1). Dieselbe zeigt aber ein eigentümliches Verhalten; wenn man sie mit Phloroglucin

<sup>1)</sup> M. vgl. Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. XXIII, p. 2580.

und Salzsäure kocht, so färbt sie sich intensiv violettrot 1), während die dabei sich bildende Lösung nur vorübergehend schwach gerötet wird; ferner liefert sie bei der Destillation mit Schwefelsäure ziemlich viel Furfurol. Lässt man diese Cellulose 48 Stunden lang mit kalter 5 % iger Natronlauge in Berührung, so lösen sich ungefähr 10 % davon auf; die Lösung giebt mit Weingeist und Salzsäure eine weisse Fällung, welche nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen eine weisse zerreibliche Masse bildet. Die letztere liefert beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrote Flüssigkeit; sie verhält sich also wie die Pentaglukosen und die bei der Hydrolyse in letztere übergehenden Kohlenhydrate. Diese Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, Cellulosepräparat eine in verdünnten Mineralsäuren nur wenig lösliche cellulose-ähnliche Substanz einschliesst, welche bei der Hydrolyse in eine Pentaglukose übergeht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die entfetteten Samenschalen, ehe dieselben mit Schulze'schen Reagens behandelt sind, sich beim Übergiessen mit phloroglucinhaltiger Salzsäure in der Kälte langsam violettrot färben; eine Reaktion, welche auf einen Ligningehalt derselben hinweist.

Was nun die quantitative Analyse der Samenschalen betrifft, so erfolgte die Ermittlung der Verteilung des Gesamtstickstoffes auf die verschiedenen Stoffgruppen, ferner die Bestimmung des löslichen Kohlenhydrates ( $\beta$ -Galaktan?) und des Paragalaktans nach den gleichen Methoden, wie bei den entschälten Samen. Die Rohfaser wurde in der gewöhnlichen Weise (Auskochen mit  $1^1/_4$ % og iger Schwefelsäure und  $1^1/_4$ % og iger Kalilauge etc.) bestimmt. Die Analyse ergab die folgenden, auf die Schalen-Trockensubstanz sich beziehenden, Zahlen:

### Tabelle III.

Stickstoff	in	Eiweissstoffen	$0.61^{-0/0}$	
"	"	Nuclein (u. Plastin?)	0.11 "	
'77	"	nicht proteïnartigen Ver-		
		bindungen	0.02 "	
		Gesamtstickstoff	0.02 <sup>v</sup> / <sub>o</sub>	•

<sup>1)</sup> In der Kälte tritt die Färbung nicht ein (Unterschied vom Lignin).

# Tabelle IV.

Eiweissstoffe 1)	3.81 °/ <sub>0</sub>
Nuclein (u. Plastin?) 2)	0.88 "
Ätherextrakt (Lupeol etc.)	0.79 ,,
Lösliches Kohlenhydrat	5.47 "
Paragalaktan	17.91 ,,
Rohfaser	54.34 "
Asche	1.78 "
	84.93 0/0
Unbestimmbare Stoffe (Diff.)	15.07 "

Aus den Zahlen der vorstehenden beiden Tabellen ist zu ersehen, dass die Schalen der Lupinensamen sehr arm an stickstoffhaltigen Stoffen und an Ätherextrakt, dagegen ausserordentlich reich an Kohlenhydraten sind. Man darf sagen, dass die Schalen der Hauptsache nach aus Stoffen der letzteren Art (Cellulose, Paragalaktan etc.) bestehen.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass die für den Paragalaktangehalt der Schalen angegebene Zahl mit einem beträchtlichen Fehler behaftet sein kann. Die früher schon mitgeteilten Gründe, welche eine quantitative Bestimmung des genannten Kohlenhydrates erschweren, machen sich hier in besonders starkem Masse geltend, weil der Cellulosegehalt der Schalen ein so hoher ist. Es lässt sich nicht angeben, wie lange man mit einer verdünnten Mineralsäure kochen muss, um aus den cellulose-reichen Schalen das Paragalaktan vollständig in Lösung zu bringen.

Nachdem im Vorigen die Zusammensetzung der entschälten Samen und der Samenschalen mitgeteilt worden ist, erübrigt es noch, Zahlen für die Zusammensetzung der schalenhaltigen Samen anzugeben. Wir haben dieselben unter Zugrundelegung der Tabellen I—IV berechnet. Um die Berechnung ausführen zu können, musste selbstverständlich das Mengenverhältnis zwischen Samenschalen und Kernen (d. h. entschälten Samen) bekannt sein. Leider ist dieses Mengenver-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zur Berechnung des Eiweissgehaltes wurde die für "Eiweissstickstoff" gefundene Zahl mit 6.25 multipliziert.

<sup>2)</sup> Berechnet in der gleichen Weise, wie bei den entschälten Samen.

hältnis nicht speziell für die Samen A und B bestimmt worden, dagegen für ein drittes Samenmuster. Es ergab sich, dass auf 73.6 Teile Kerne 26.4 Teile Schalen kamen. Für die Berechnung haben wir die abgerundeten Zahlen 74 und 26 zu Grunde gelegt. In welcher Weise die Rechnung ausgeführt wurde, bedarf keiner näheren Erläuterung; erwähnt sei nur noch, dass der Durchschnitt aus den für die Zusammensetzung der entschälten Samen A und B gefundenen Zahlen dabei zur Verwendung kam und dass angenommen wurde, dass das in Wasser lösliche Kohlenhydrat der Samenschalen β-Galaktan ist.

Tabelle V.

•	74 Tei entschälte S enthalt	Samen	26 Tei Schale enthalt	n	Zusam	men
Eiweissstoffe	35.80 T	eile	0.99 Te	ile	36.79 7	Ceile
Nuclein (u. Plastin?)	0.44	"	0.23	"	0.67	22
Alkaloide	1.08	22			1.08	"
Lecithin	1.58	99			1.58	22
Cholesterin	0.13	"			0.13	22
Glyceride (u. freie Fettsäuren	a) 4.61	"			4.61	"
Andere in Äther löslich		"				"
Stoffe (Lupeol etc.)			0.21	"	0.21	"
β-Galaktan	6.21	"	1.42	99	7.63	"
Paragalaktan	7.07	"	4.66	"	11.73	"
Rohfaser	4.08	"	14.13	"	18.21	••
Organische Säuren (Citronei	1-					••
säure etc.)	1.59	"			1.59	"
Asche	3.19	"	0.45	22	3.64	"
Unbestimmbare Substanzen	8.20	"	3.93	"	12.13	"
				_	100.00	Teile.

Zum Vergleich mit diesen Zahlen seien einige Angaben über die Zusammensetzung der Samen von Lupinus luteus angeführt, welche sich in der Fachlitteratur finden. In der Tabelle über die prozentige Zusammensetzung der Futtermittel, welche sich in der neuesten Auflage der "Zweckmässigsten Ernährung des Rindviehes" von J.Kühn befindet, werden für die wahrscheinliche

Untersuchungen üb. d. chem. Zusammensetzung einig. Leguminosensamen. 295

mittlere Zusammensetzung der genannten Samen folgende Zahlen 1) angegeben:

Wasser	14.0 º/ <sub>0</sub>
Proteïnstoffe (Rohproteïn)	38.2 ,
Fett (Ätherextrakt)	4.4 ,
Stickstofffreie Extraktstoffe	25.5 ,
Rohfaser	14.1 ,
Asche	3.8 "

Für die Zusammensetzung der Samentrockensubstanz berechnen sich aus diesen Zahlen folgende Werte:

Proteinstoffe (Rohprotein)	44.42 º/ <sub>0</sub>
Fett (Ätherextrakt)	5.12 "
Stickstofffreie Extraktstoffe	29.64 "
Rohfaser	16.40 "
Asche	4.42 "

Dass die hier für Rohprotein angegebene Zahl die in unserer Tabelle für Proteinstoffe (Eiweisssubstanzen Nuclein und Plastin) gemachte Gehaltsangabe nicht unbeträchtlich übersteigt, erklärt sich leicht daraus, dass die erstere durch Multiplikation des Gesamtstickstoffes mit 6.25 erhalten wurde. Nach der auf p. 373—375 des genannten Werkes von J. Kühn mitgeteilten Tabelle fallen von 100 Teilen des Gesamtstickstoffes in den genannten Samen durchschnittlich 8.8 Teile auf nichtproteinartige Verbindungen; bringt man diesen Betrag vom Gesamtstickstoff in Abzug und multipliziert den Rest mit dem von uns angewendeten Faktor 5.66, so ergiebt sich eine Zahl, welche von der von uns angegebenen nur wenig differiert. Die in der Kühn'schen Tabelle für Fett, Rohfaser und Asche angegebenen Zahlen weichen von den durch uns gefundenen nicht bedeutend ab.

Für den Alkaloidgehalt der Samen von Lupinus luteus liegen frühere Angaben von E. Wildt (loc. cit.) und E. Täuber (loc. cit.) vor; der Erstere fand darin  $0.8-1.1\,^{\rm o}/_{\rm o}$ , der Letztere  $0.81\,^{\rm o}/_{\rm o}$  Gesamt-Alkaloide.

<sup>1)</sup> Diese Zahlen differiren nicht viel von denjenigen, welche E. von Wolff in seiner Tabelle über die Zusammensetzung der Futtermittel angiebt.

Wir können nicht umhin, schliesslich noch eine schon vor langer Zeit von M. Siewert 1) ausgeführte Analyse der Samen von Lupinus luteus zu erwähnen. Dieselbe hat folgende Resultate geliefert:

Wasser		9.45 %	
Proteïnstoffe		39.18 "	
Fett		4.06 "	
Bitterstoff		0.60 "	
Rohrzucker		2.35 "	
Gummi und Pektinstoffe		<b>15.90</b> "	
Vormenthana Callulana	aus Schalen	<b>6.45</b> "	
Verwertbare Cellulose	aus Cotyledonen	6.84 "	
	aus Schalen	10.36 "	
Nicht verwertbare Cellulose	aus Schalen aus Cotyledonen	1.09 "	
Asche		3.58 "	
		99.86 %	_

Zu diesen Angaben sind folgende Bemerkungen zu machen: Den Gehalt der Samen an Rohrzucker, Gummi und Pektinstoffen bestimmte Siewert, indem er die Samen anhaltend mit Wasser kochte, den Extrakt eindunstete und den Verdampfungsrückstand mit kochendem Weingeist behandelte; der durch den Weingeist gelöste Anteil wurde als "Rohrzucker", der ungelöste Rest nach Abrechnung der darin enthaltenen Aschenbestandteile als "Gummi und Pektinstoffe" in Rechnung gestellt. Wir vermochten aber in den Samen von Lupinus luteus gar keinen Rohrzucker nachzuweisen. Und gesetzt auch, dass die von SIEWERT analysierten Samen etwas Rohrzucker enthalten haben. so lässt sich doch der Gehalt daran nach dem von Siewert angewendeten Verfahren nicht bestimmen. Denn das in den wässerigen Extrakt eingehende β-Galaktan bleibt nicht völlig ungelöst, wenn man den Verdampfungsrückstand des genannten Extraktes mit kochendem Weingeist behandelt. Der von Siewert als "Gummi und Pektinstoffe" in Rechnung gestellte Teil des Wasserextraktes muss nach der Art seiner Gewinnung ausser

Zeitschrift des landw. Centralvereins f. d. Prov. Sachsen, 1868,
 p. 315, sowie Jahresbericht f. Agrikulturchemie f. 1868 und 1869, p. 194.

dem grössten Teile des  $\beta$ -Galaktan's auch organische Säuren sowie lösliche Stickstoffverbindungen (von deren Abrechnung Siewert nichts sagt) eingeschlossen haben.

Die "verwertbare, d. h. durch Erhitzen mit 1% iger Schwefelsäure in Zucker überführbare, Cellulose" Siewert's ist diejenige Substanz, welche wir Paragalaktan genannt haben, nachdem von uns nachgewiesen ist, dass sie bei der Hydrolyse Galaktose liefert.

Die Schalen der Lupinensamen fand auch Siewert sehr arm an Stickstoffverbindungen; ihr Proteïngehalt beträgt nach seiner Untersuchung 3.3 %.

# II. Die Samen der Wicke (Vicia, sativa), der Erbse (Pisum sativum) und der Ackerbohne (Faba vulgaris oder Vicia faba).

Diese Samen gelangten im Gegensatz zu denjenigen von Lupinus luteus sowohl bei den meisten qualitativen Versuchen, als auch bei den quantitativen Analysen unentschält zur Verwendung. Da dieselben in ihrer chemischen Zusammensetzung einander sehr ähnlich sind, so ist es das Zweckmässigste sie hier zusammen abzuhandeln.

Über die Eiweisssubstanzen der genannten Samen liegen eigene Untersuchungen uns nicht vor. Nach Ritthausen 1) findet sich in allen drei Samenarten als hauptsächlichster Eiweissstoff das Legumin vor; dasselbe wird aber begleitet von einigeu anderen, nur in geringer Menge sich vorfindenden Eiweisssubstanzen, so z. B. von einem im Verhalten dem Albumin nahestehenden Körper, welcher aus den wässerigen Samenextrakten sich beim Erhitzen ausscheidet.

Das Vorhandensein von Nuclein giebt sich dadurch zu erkennen, dass beim Behandeln der fein gepulverten Samen mit Verdauungsflüssigkeit ein stickstoffhaltiger Rückstand bleibt.

Neben Proteïnstoffen enthalten alle drei Samenarten auch nichtproteïnartige Stickstoffverbindungen. Dieselben sind genauer untersucht worden bei den Wicken und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) RITTHAUSEN, die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte etc., S. 158—181.

Erbsen. Aus dem ersteren stellte RITTHAUSEN¹) zwei gut krystallisierende Stickstoffverbindungen, das Vicin und das Konvicin, dar, von denen das erstere in ziemlich beträchtlicher, das zweite nur in sehr geringer Menge vorhanden ist; er machte es ferner wahrscheinlich, dass auch ein wenig Amygdalin in den Wicken enthalten ist. Aus den von uns untersuchten Wickensamen vermochten wir ohne Schwierigkeit Vicin, daneben aber auch Betain und Cholin abzuscheiden²). In den Erbsensamen fanden wir Cholin, daneben in sehr geringer Menge eine Base, welche dem Betain zwar ähnlich, aber allem Anschein nach mit demselben nicht identisch ist³).

Dass die genannten Samen Lecithin enthalten, ist aus dem Phosphorgehalt der Ätherextrakte zu schliessen. Aus den Wickensamen wurde dieser Stoff in fast völlig reinem Zustande dargestellt. Wie bei den Lupinen, so geht auch hier nur ein Teil des vorhandenen Lecithins in den Ätherextrakt ein; zur vollständigen Gewinnung des genannten Stoffes muss man den bei der Ätherextraktion bleibenden Rückstand mit Alkohol extrahieren.

Cholesterin lässt sich aus allen drei Samenarten nach der gewöhnlichen Methode leicht zur Abscheidung bringen. Nach Jacobson<sup>4</sup>) ist dem Roh-Cholesterin aus Erbsensamen eine geringe Menge von Ceryl-Alkohol beigemengt; demnach ist in diesen Samen auch das Vorhandensein von wachsartiger Substanz anzunehmen. Die Quantität derselben dürfte aber wohl nur eine äusserst geringe sein.

Das Vorhandensein von Glyceriden ist leicht nachzuweisen; dass neben denselben in geringer Menge auch freie Fettsäuren sich vorfinden, geht aus der von E. Stellwag<sup>5</sup>) ausgeführten Untersuchung hervor.

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie, N. F., Bd. XXIV, p. 202. M. vgl. auch das citierte Werk RITTHAUSEN'S über die Eiweisskörper, p. 168.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) M. vgl. die Mitteilungen von E. Schulze, Berichte der D. Chemischen Gesellschaft, Bd. XXII, p. 1827, sowie Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XV, p. 140.

<sup>8)</sup> M. vgl. die in der vorigen Anmerkung zuletzt citierte Abhandlung.
4) M. vgl. die früher citierte Abhandlung Jacobson's "über einige

Pflanzenfette".

<sup>5</sup>) E. STELLWAG fiber die Zusammensetzung der Futtermittelfette, diese Zeitschrift Bd. XXXVII, p. 135.

Bekanntlich besitzen alle drei Samenarten einen sehr beträchtlichen Gehalt an Stärkmehl. Neben dem letzteren findet sich in geringer Menge auch Rohrzucker vor. Derselbe ist aus den Samen von Faba vulgaris durch W. MAXWELL 1) nach den von E. Schulze 2) beschriebenen Verfahren (Ausfällung mittelst Strontianhydrates aus einem mit verdünntem Weingeist dargestellten Extrakt) zur Abscheidung gebracht und durch eine krystallographische Untersuchung von C. Schall identifiziert worden. Aus den Wickensamen erhielt MAXWELL nach dem gleichen Verfahren ebenfalls eine krystallisierende Zuckerart, welche wahrscheinlich Rohrzucker war; doch ist der Nachweis dafür nicht mit Sicherheit erbracht worden, weil jene Substanz nicht völlig rein und nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Zur Ergänzung der Versuche Maxwell's haben wir später auch noch die Erbsensamen auf Rohrzucker unter-Auch aus diesen liess sich mit Hülfe des genannten Verfahrens Rohrzucker abscheiden. Derselbe wurde in gut ausgebildeten Krystallen erhalten und sowohl durch seine Reaktionen (Verhalten gegen Resorcin und Salzsäure etc.), als auch durch Bestimmung seines Drehungsvermögens identifiziert; eine wässerige Lösung, welche in 10 ccm 0.5745 gr wasserfreie Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 200 mm-Rohr 22.00 nach rechts, während eine gleich konzentrierte Lösung von reinem Rohrzucker der Theorie nach 22.07° nach rechts drehen soll 3).

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, p. 15.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst, Bd. XXXIV, p. 498,

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Da wir die zur Abscheidung des Rohrzuckers verwendete Methode in diesem Falle, unter Benutzung der bei den früheren Versuchen gemachten Erfahrungen, in möglichst zweckmässiger Weise auszuführen suchten, so wollen wir darüber noch folgende Angaben machen: Die fein gepulverten Erbsensamen wurden unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat mit 90 % igem Weingeist ausgekocht. Den filtrierten Extrakt erhitzten wir in einem mit Deckel versehenen und mit einem Rückflusskühler verbundenen verzinnten Kupfergefäss zum Sieden und fügten dann eine heisse gesättigte Strontianhydrat-Lösung zu. Dann wurde die Flüssigkeit noch etwa 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Das Filtrat kochten wir noch einmal in der gleichen Weise mit Strontianhydrat und vereinigten den dabei sich bildenden Niederschlag mit dem zuerst erhaltenen. Diese Niederschläge wurden, nachdem sie zwischen Fliesspapier stark abgepresst waren, in einer Porzellanschale mit heisser Strontianlösung übergossen; nach ca. ½ stündigem Kochen wurde das ungelöst Gebliebene auf einem Wasser-

Wenn man aus den genannten Samen nach dem erwähnten Verfahren durch Ausfällung mittels Strontianhydrats Rohrzucker zur Abscheidung bringt, so erhält man stets als Nebenprodukt eine Substanz, welche sich in 95 % igem Weingeist nur wenig löst und durch wiederholtes Auskochen mit diesem Lösungsmittel vom Rohrzucker ziemlich gut befreit werden kann. In Wasser löst sich dieselbe leicht auf und kann aus dieser Lösung durch starken Weingeist ausgefällt werden. Sie reduziert die Fehling'sche Flüssigkeit, nachdem man sie zuvor mit einer verdünnten Mineralsäure erhitzt hat. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert sie Schleimsäure. Ihre wässrige Lösung ist stark rechtsdrehend, wie an einem aus Erbsensamen dargestellten Präparat nachgewiesen wurde. 1) Nach diesem Verhalten darf man jene Substanz wohl für ein Galaktan erklären, d. h. für einen den Dextrinen nahestehenden Körper. welcher bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure Galaktose und bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure liefert. Substanzen dieser Art sind ja in anderen Leguminosensamen aufgefunden worden und zwar sowohl in den Lupinen (m. vgl. w. o.), als auch durch A. Müntz in den Luzernesamen. Ob jener Bestandteil der Wicken, Erbsen und Ackerbohnen mit dem \(\beta\)-Galaktan der Lupinensamen identisch ist oder nicht, würde sich nur entscheiden lassen, wenn man den ersteren in etwas grösserer Quantität rein darstellte und auf seine Eigenschaften genauer untersuchte. 2) Eine solche Untersuchung würde auch erforderlich sein, um mit Sicherheit entscheiden zu

badtrichter absiltriert, mit etwas heisser Strontianlösung gewaschen, zwischen Fliesspapier möglichst stark abgepresst, dann in Wasser aufgerührt und mit Kohlensäure behandelt, bis die Reaktion der Flüssigkeit nur noch ganz schwach alkalisch war. Die vom Strontiumcarbonat absiltrierte Flüssigkeit dunsteten wir im Wasserbade zum Sirup ein und behandelten den letzteren mehrmals mit kochendem 95 % igem Weingeist. Die nach dem Erkalten vom Ungelösten abgegossenen Extrakte wurden wieder eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder mit kochendem 95 % igem Weingeist behandelt. Die so gewonnene Lösung lieferte beim Verdunsten Rohrzucker-Krystalle.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für eine  $6\,^0/_0$ ige wässerige Lösung dieses Präparates wurde  $[\alpha]$  D =  $+120\,^0$  gefunden. Das Präparat war noch nicht rein und enthielt noch viel Asche (obige Zahl bezieht sich auf die aschenfreie Trockensubstanz).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Für die Zwecke, welche wir in unserer Arbeit verfolgten, ist die Entscheidung der obigen Frage nicht so wichtig, dass wir es für geboten gehalten hätten, jene recht zeitraubende Untersuchung in Angriff zu nehmen.

können, ob die Wicken, Erbsen und Ackerbohnen genau das gleiche Galaktan enthalten oder nicht.

Neben den im Vorigen genannten Substanzen kommen in den Wicken-, Erbsen- und Ackerbohnen-Samen aber auch noch Kohlenhydrate vor, welche in Wasser und in Malzauszug unlöslich sind, durch Kochen mit stark verdünnten Mineralsäuren aber leicht in Lösung gebracht werden können; dieselben bilden Bestandteile der Zellwandungen. 1) Die in den Erbsen und in den Ackerbohnen enthaltenen Substanzen dieser Art sind allem Anschein nach identisch mit dem Paragalaktan der Lupinensamen; denn sie liefern nicht nur bei der Oxydation mittels Salpetersäure Schleimsäure, sondern auch bei der Destillation mit Schwefelsäure Furfurol; ferner geben sie beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrote Lösung. Auf Grund dieser Thatsachen kann man es für höchst wahrscheinlich erklären, dass sie gleich dem Paragalaktan der Lupinen bei der Hydrolyse Galaktose und eine Pentaglukose liefern.

In den Wickensamen kann Paragalaktan nur in geringer Menge sich vorfinden, da die in den Zellwandungen dieser Samen enthaltenen Kohlenhydrate nur wenig Schleimsäure und wenig Furfurol liefern. Da aber bei Einwirkung heisser verdünnter Mineralsäuren auf jene Zellwandungen eine ziemlich beträchtliche Glukosequantität entsteht, so ist anzunehmen, dass hier neben Paragalaktan noch ein anderes Kohlenhydrat von ähnlicher Beschaffenheit vorkommt.

Die im Vorigen besprochenen Kohlenhydrate gehen in Lösung, wenn man auf die Zellwandungen eine heisse verdünnte Mineralsäure einwirken lässt. Der dabei übrig bleibende Rückstand schliesst eine Substanz ein, welche die Eigenschaften der Cellulose zeigt. Dass dieselbe bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert, ist durch einen an den Erbsensamen ausgeführten Versuch bestimmt nachgewiesen worden <sup>2</sup>).

Aus den im Vorigen gemachten Mitteilungen geht hervor, dass jede der genannten drei Samenarten mindestens fünf ver-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) In betreff dieser Bestandteile der oben genannten Samenarten vgl. m. die Abhandlung von E. Schulze, E. Steiger und W. Maxwell, "Zur Chemie der Pflanzenzellmembranen" in der Zeitschrift f. physiol. Chemie. Bd. XIV. p. 227.

<sup>2)</sup> M. vgl. Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. XXIII, p. 2579.

schiedene Kohlenhydrate enthält, nämlich Stärkemehl, Rohrzucker, ein in Wasser lösliches Galaktan, Paragalaktan oder eine demselben verwandte Substanz und Cellulose. Beim Erhitzen dieser Kohlenhydrate mit Mineralsäuren entstehen mindestens vier Glukosen, nämlich Traubenzucker, Fruchtzucker, Galaktose und eine Pentaglukose.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass alle drei Samenarten nach Ritthausen<sup>1</sup>) Citronensäure enthalten. Auch in einem in unserem Laboratorium ausgeführten Versuche<sup>2</sup>) gelang der Nachweis von Citronensäure in den Wickensamen.

Aus den im Vorigen gemachten Mitteilungen ergiebt sich, dass in den genannten drei Samenarten das Vorhandensein der nachfolgenden Bestandteile entweder mit völliger Sicherheit nachgewiesen oder doch sehr wahrscheinlich gemacht worden ist:

Samen von Samen von Samen von Vicia sativa Pisum sativum Faba vulgaris Eiweissstoffe Eiweissstoffe Eiweisstoffe Nuclein Nuclein Nuclein Vicin Cholin Lecithin Eine dem Betain Convicin Cholesterin Betain ähnliche Base Glyceride Freie Fettsäuren Cholin Lecithin Amygdalin Stärkmehl Cholesterin Lecithin Rohrzucker Glyceride Ein lösl. Galaktan Cholesterin Freie Fettsäuren Glyceride Paragalaktan Wachsartige Sub-Freie Fettsäuren Cellulose stanz Stärkemehl Citronensäure Stärkemehl Rohrzucker Mineralstoffe. Rohrzucker Ein lösl. Galaktan Ein lösl. Galaktan Ein paragalaktan-Paragalaktan artiges Kohlenhy-Cellulose drat Citronensäure Cellulose Mineralstoffe Citronensäure

1) Journal f. prakt. Chemie, N. F., Bd. XXIX, p. 357.

Mineralstoffe

a) Den bezüglichen Versuch führte Fräulein L. MULLER in folgender Weise aus: Die fein gepulverten Samen wurden mit kaltem Wasser extrahiert. Aus dem nach Zusatz von etwas Essigsäure vom Ungelösten abfiltrierten

Sowohl aus der Analogie mit anderen Samen (z. B. mit denjenigen von Lupinus luteus), als auch aus den Resultaten direkter Beobachtungen lässt sich schliessen, dass von den im Vorigen aufgezählten Bestandteilen diejenigen, welche im Leben der Pflanze sowie bei der tierischen Ernährung vorzugsweise zur Verwendung gelangen, entweder ausschliesslich oder doch wenigstens der Hauptsache nach im eigentlichen Samenkörper sich finden. Dies gilt z. B. für die Eiweissstoffe, die Glyceride, das Lecithin und das Stärkmehl. Auch die organischen Basen finden sich im eigentlichen Samenkörper vor. Dagegen scheint sowohl von dem in Wasser löslichen Galaktan wie vom Paragalaktan ein beträchtlicher Anteil in den Samenschalen enthalten zu sein. Allerdings stützt sich diese Annahme nur auf Versuche, welche mit den Samenschalen von Pisum sativum ausgeführt wurden 1). Wenn man diese Schalen, nachdem sie möglichst fein zerkleinert worden sind, mit Wasser extrahiert so erhält man eine Lösung, welche nach dem Erhitzen mit einer verdünnten Mineralsäure die Fehling'sche Flüssigkeit reduziert. Ein Teil dieser Lösung wurde mit etwas Bleiessig versetzt, dann filtriert, das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs vom gelösten Blei befreit und sodann zum Syrup eingedunstet, letzterer in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.15 gelöst, die Lösung im Wasserbade auf ca. 1/8 des ursprünglichen Volumens eingedunstet. Beim Erkalten lieferte diese Flüssigkeit Schleimsäure. Diese Thatsachen machen es sehr wahrcheinlich, dass auch die Samenschalen der Erbse ein in Wasser lösliches Galaktan enthalten. Wenn man den in Wasser und in kalter sehr verdünnter Natronlauge unlöslichen Teil dieser Samenschalen mit stark verdünnter Schwefelsäure kocht, so erhält man eine Lösung, welche die Fehling'sche Flüssigkeit stark reduziert. Ein Teil dieser Lösung wurde mittelst Baryt's von der Schwefelsäure befreit, dann zum Syrup eingedunstet,

Extrakt fällte man die organischen Säuren durch Bleizucker aus. Den mit verdünntem Weingeist ausgewaschenen Niederschlag behandelte man mit Ammoniakfüssigkeit. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit Essigsäure angesäuert, filtriert, hierauf im Wasserbade stark konzentriert, endlich mit essigsaurem Kalium und Weingeist versetzt. Es entstand eine geringe Ausscheidung. Das Filtrat von derselben lieferte beim Kochen mit Kalkmilch citronens aures Calcium.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für diese Versuche dienten Samenschalen, welche zuvor mittelst Äthers entfettet worden waren.

letzterer mit Salpetersäure erhitzt. Dabei wurde wieder Schleimsäure erhalten. Da nun ferner jener unlösliche Teil der Samenschalen beim Erhitzen mit Phloroglucin und verdünnter Salzsäure eine kirschrote Lösung gab, so ist es fast zweifellos, dass die Samenschalen Paragalaktan (oder ein demselben nahe verwandtes Kohlenhydrat) enthalten. Wir erinnern hier daran, dass nach den weiter oben von uns gemachten Mitteilungen das Gleiche auch für die Samenschalen von Lupinus luteus gilt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Samenschalen von Pisum sativum nach einer von A. Likiernik im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchung auch Cholesterin (Phytosterin) enthalten. Dasselbe scheint in seiner Beschaffenheit mit dem im Samenkörper der Erbse enthaltenen Cholesterin (Phytosterin) völlig übereinzustimmen. Glyceride liessen sich im Ätherextrakt der Samenschalen nicht mit Sicherheit nachweisen

Was nun die quantitative Analyse der Wicken. Erbsen- und Ackerbohnen-Samen betrifft, so geschah die Bestimmung der auf Eiweisssubstanzen, auf Nuklein und andere in Verdauungsflüssigkeit unlösliche Verbindungen und auf nicht proteïnartige Substanzen fallenden Stickstoffmengen, ferner die Bestimmung des Lecithins, des Cholesterins, der Glyceride, der Rohfaser, der organischen Säuren und der Mineralstoffe nach denjenigen Methoden, welche auch bei der Analyse der Lupinensamen Anwendung finden (m. vgl. den ersten Abschnitt dieser Abhandlung). Die Bestimmung des Stärkemehls wurde nach einer von M. Märcker gegebenen Vorschrift in folgender Weise ausgeführt: Je 3 g der aufs feinste zerriebenen Samen wurden in kleinen, ca. 100 ccm fassenden Metallcylindern mit 50 ccm Wasser 20 Minuten lang im kochenden Wasserbad erhitzt, um das Stärkmehl zu verkleistern. Nachdem die Masse sich abgekühlt hatte, fügte man 5 ccm Malzextrakt (erhalten durch Extraktion von 100 g Grünmalz mit 500 ccm Wasser) hinzu und erhitzte dann im Wasserbade auf 70°, um die Stärke zu verflüssigen. Der Lösung setzte man 5 ccm einer 1% igen Weinsäure-Solution zu, 1) brachte die Cylinder dann in einen Soxhlet-

<sup>1)</sup> Dieser Weinsäure-Zusatz ist nötig, weil nach den Beobachtungen MARCKER'S Dextrose, Maltose und Dextrin sich unter Braunfärbung zersetzen, wenn man sie in neutralen Flüssigkeiten unter Druck erhitzt. Der Säure-

schen Dampfkochtopf und erhitzte 1/2 Stunde lang unter einem Druck von 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten wurden die Cylinder aus dem Dampfkochtopf herausgenommen und wieder in ein auf 70° erhitztes Wasserbad gesetzt; gleichzeitig wurden weitere 5 ccm Malzextrakt zugefügt. Nach 20 Minuten ist das Stärkemehl sicher völlig aufgelöst. Der Inhalt eines jeden Metallgefässes wurde nun mit Wasser in einen 250 ccm-Kolben gespült. Nach einer Viertelstunde wurde die Flüssigkeit filtriert. Vom Filtrat erhitzte man 200 ccm unter Zusatz von 15 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 2 Stunden lang am Rückflusskühler, neutralisierte die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Natronlauge, füllte auf 500 ccm auf und bestimmte sodann den Zuckergehalt mittels Fehling'scher Lösung nach der gewichtsanalytischen Methode.

Selbstverständlich muss am Resultat nicht nur eine Korrektion für das im Malzextrakt zugefügte Kohlenhydrat angebracht, sondern es muss auch die Glykose-Menge in Abzug gebracht werden, welche von den im Untersuchungsmaterial enthaltenen löslichen Kohlenhydraten, nämlich dem Rohrzucker und dem Galaktan, geliefert worden ist. Wenn es auch nicht als ganz unmöglich bezeichnet werden kann, diese beiden Substanzen getrennt zu bestimmen, so ist diese Aufgabe doch jedenfalls eine recht schwierige: man beschränkte sich daher darauf. den Gesamtgehalt an diesen Stoffen möglichst genau zu ermitteln. Da das dabei verwendete Verfahren schon früher in dieser Zeitschrift<sup>1</sup>) genau beschrieben wurde, so sei hier nur erwähnt, dass das Untersuchungsmaterial bei 37-40 ° mit Wasser extrahiert, der Extrakt zur Inversion der gelösten Kohlenhydrate mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 erhitzt, in der so erhaltenen Flüssigkeit die Glykose durch Titration mittels Fehling'scher Lösung bestimmt wurde. Das Resultat der Bestimmung wurde so berechnet, als ob Traubenzucker vorläge. Dies ist freilich nicht korrekt: neben Traubenzucker mussten in

Zusatz verhindert dies. Dieser Zusatz kann vielleicht in so fern schädlich wirken, als es nicht unmöglich ist, dass durch die Säure etwas Paragalaktan gelöst wurde. Dass der letztere Körper stark angegriffen wird, ist freilich nicht wahrscheinlich; denn die Acidität der Flüssigkeit ist je nach dem Weinsäure-Zusatz eine sehr geringe.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) In der schon citierten Abhandlung W. Maxwell's über die löslichen Kohlenhydrate der Leguminosensamen.

der mit Salzsäure gekochten Flüssigkeit auch Levulose und Galaktose (letztere durch Inversion des Galaktan's entstanden) sich vorfinden. Da aber ein ganz korrektes Vorgehen nicht möglich war, so schien es das Zweckmässigste, die Berechnung in der angegebenen Weise auszuführen — schon deshalb, weil die von den löslichen Kohlenhydraten gelieferte Glukose-Menge von derjenigen abgezogen werden musste, welche bei Inversion des Stärkmehls entstanden war. Aus jener Glukose-Menge wurde sodann der Gesamtgehalt der Samen an löslichen Kohlenhydraten nach dem Verhältnis 111:100 abgeleitet — ein Verfahren, welches wieder nicht ganz korrekt ist, aber doch keinen beträchtlichen Fehler involvieren kann.

Die nach diesen Methoden erhaltenen Resultate stellen wir nun im Folgenden zusammen. Zunächst geben wir die Zahlen an, welche für die Verteilung des Gesamtstickstoffs auf die verschiedenen Stoffgruppen sich ergaben. Sie beziehen sich, ebenso wie alle später folgenden Angaben, auf die Trockensubstanz der Samen.

# Tabelle VI.

	Vicia sativa	Pisum sativum	Faba vulgaris
Stickstoff in Eiweissstoffen	$4.244^{\circ}/_{o}$	3.583 º/o	3.801 °/ <sub>0</sub>
" in Nuclein (u. Plastin?) " in nicht proteïnartigen	0.291 "	0.143 "	0.239 "
Verbindungen	0.504 "	0.425 "	0.435 ,
Gesamtstickstoff	5.039 º/ <sub>0</sub>	4.151 º/o	4.574 %

Für den Prozentgehalt der Samen-Trockensubstanz an den näheren organischen Bestandteilen und an Mineralstoffen ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle VII.

	Vi cia sativa	Pisum sativum	Faba vulgaris
Eiweisssubstanzen 1)	25.46	21.50	22.81
Nuclein (u. Plastin?) 2)	2.33	1.14	1.91
Lecithin	1.22	1.21	0.81

<sup>1)</sup> Um den Prozentgehalt an Eiweissstoffen zu erhalten, wurde die für den "Eiweissstickstoff" gefundene Zahl mit 6.00 multipliziert. Wegen des relativ hohen Stickstoffgehaltes des Legumins erschien der Faktor 6.25 zu hoch.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Der Prozentgehalt an diesen Stoffen wurde ebenso berechnet, wie bei den Lupinen.

	Vicia sativa	Pisum sativum	Faba vulg <b>aris</b>
Cholesterin	0.06	0.06	0.04
Glyceride u. freie Fettsäuren	0.91	1.87	1.26
Lösliche organische Säuren 3)	0.50	0.73	0.88
Rohrzucker und Galaktan	4.85	6.22	4.23
Stärkmehl	36.30	40.49	42.66
Rohfaser	4.89	6.03	7.15
Paragalaktan u. unbestimm-			
bare Stoffe (Diff.)	21.60	17.29	15.33
Asche	2.90	3.46	2.92
•	100.00	100.00	100.00

An die Zahlen der vorstehenden Tabellen sind nun noch einige Bemerkungen anzuknüpfen und es sind noch die Resultate einiger zur Ergänzung ausgeführten analytischen Bestimmungen aufzuführen.

Was zunächst die stickstoffhaltigen Stoffe betrifft, so ist aus Tabelle VI zu ersehen, dass dieselben auch bei diesen Samenarten einen hohen Verdaulichkeitsgrad besitzen. Von 100 Teilen des Gesamtstickstoffes fanden sich in dem bei der Behandlung mit Magensaft unverdaut gebliebenen Rückstand nur noch vor

bei Vicia sativa 5.77 Teile "Pisum sativum 3.64 " "Faba vulgaris 5.34 "

Bei allen drei Samenarten fallen ungefähr 10 % des Gesamtstickstoffes auf nichtprote ïnartige Verbindungen. Um über die Beschaffenheit der letzteren Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst noch bestimmt, wie viel Stickstoff sich in einem wässerigen Extrakt nach dem Ausfällen mit Phosphorwolframsäure noch vorfand. Es ergaben sich folgende, auf die Samentrockensubstanz sich beziehende Zahlen:

	Vicia sativa	Pisum sativum	Faba vulgaris
Stickstoff im Filtrat vom Phosphorvolfraumsäure-			·
Niederschlag	$0.44^{\circ}/_{\circ}$	0.3080/0	0.410%/0

<sup>3)</sup> Berechnet als Citronensäure.

Der grössere Teil des "Nichtproteinstickstoffs" gehörte also Verbindungen an, welche durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar sind. Dass daneben auch durch das letztere Reagens fällbare nicht proteïnartige Stickstoffverbindungen vorhanden sind, geht auch aus den qualitativen Untersuchungen hervor; in den Wicken sind ja Betain und Cholin, in den Erbsen Cholin und eine dem Betain ähnliche Base nachgewiesen worden; ferner ist auch das Vicin der Wicken durch Phosphorwolframsäure fällbar, wenigstens in reinen Lösungen. Eine quantitative Bestimmung dieser Stoffe ist zur Zeit nicht ausführbar; dass sie aber nur in geringer Quantität sich vorfinden, lehrt die Ausbeute, welche man bei Darstellung derselben erhält. Aus den Wickensamen vermochten wir pro Kilogramm nur ungefähr 0.6 g Betain und 0.15 g Cholin zu gewinnen, aus den Erbsen pro Kilogramm 0.3 g Cholin und eine geringe Menge einer anderen Base. Mag nun auch der Gehalt der Samen an diesen Basen die Ausbeute beträchtlich überstiegen haben, so ist doch nicht sehr wahrscheinlich, dass derselbe mehr als etwa 0.1% betrug. In etwas grösserer Menge kommt nach den Angaben Ritthausen's das Vicin in den Wicken vor.

Lecithin und Cholesterin finden sich in den Wicken-Erbsen- und Bohnensamen in etwas geringerer Menge vor, als in den Lupinen. Es scheint, dass die Quantität dieser Stoffe um so grösser ist, je mehr Eiweisssubstanzen in den Samen sich finden.

Der Gehalt an Glyceriden und freien Fettsäuren ist in allen drei Samenarten niedrig; in den Wicken beträgt derselbe nicht einmal ein volles Procent. Bei den Erbsen schliesst die für diese Stoffe angegebene Gehaltszahl auch noch die wachsartige Substanz ein, deren Quantität aber wohl nur eine äusserst geringe sein dürfte.

Wenn man die Summe aller bei den quantitativen Bestimmungen gefundenen Gehaltszahlen von 100 abzieht, so bleibt in allen Fällen ein beträchtlicher Rest; bei den Wicken beträgt derselbe 21.60%, bei den Erbsen 17.29%, bei den Ackerbohnen 15.33%. Dieser Rest schliesst erstens die nichtproteïnartigen Stickstoffverbindungen ein, zweitens auch das Paragalaktan und die demselben verwandten Kohlenhydrate.

Die Quantität dieser letzteren Stoffe war zweifellos eine beträchtliche; es sei erwähnt, dass der bei Behandlung der Wickensamen mit Wasser und Malzextrakt verbliebene Rückstand beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 8.18°/₀ Glukose, der in gleicher Weise erhaltene Rückstand aus den Ackerbohnen 7.57°/₀ Glukose lieferte. Der Gehalt an paragalaktanartigem Kohlenhydrat würde sich daraus für die Wicken auf 7.36°/₀, für die Ackerbohnen auf 6.82°/₀ berechnen. Wir haben diese Zahlen nicht in die Tabelle VI aufgenommen, weil ihnen erstens alle diejenigen Versuchsfehler anhaften, welche wie oben, bei Beschreibung der zur Bestimmung des Paragalaktans in den Lupinensamen gemachten Versuche, schon besprochen worden, und weil zweitens in diesem Falle nicht Versuche mit verschiedener Kochdauer zur Ausführung gelangten (es ist also nicht unmöglich, dass jene Zahlen zu niedrig sind)¹)

Nimmt man an, dass der Gehalt der Samen an nichtproteïnartigen Stickstoffverbindungen 2-3% beträgt, so wird durch diese und durch die paragalaktanartigen Kohlenhydrate zusammen bei allen drei Samenarten jedenfalls die Hälfte des Restes gedeckt, welcher nach Abzug der übrigen Gehaltszahlen von 100 übrig bleibt.

Die Verteilung der Samenbestandteile auf die Schalen und die Kerne ist bei den Wicken-, Erbsen- und Ackerbohnen-Samen nicht von uns ermittelt worden, abgesehen davon, dass wir mit den Erbsenschalen einige qualitative Versuche (m. vgl. w. o.) anstellten. Unter diesen Umständen ist es vielleicht nicht unzweckmässig, hier eine von E. Schulze und M. Märcker<sup>2</sup>) früher ausgeführte Analyse der Ackerbohnen-Schalen zu reproduzieren Dieselbe lieferte folgende Zahlen:

Rohproteïn	7.08 %
Rohfett	0.98 "
Nfr. Extraktstoffe	37.86 "
Rohfaser	52.42 "
Mineralstoffe	1.74 "
	100.00 º/o
In Wasser löslich	15.10 "
Darin Rohproteïn	1.31 "

<sup>1)</sup> Ein an den Erbsen ausgeführter Versuch ergab für den Paragalaktan-Gehalt eine bedeutend höhere Zahl, nämlich 18.47% — eine Zahl, welche jedoch noch der Kontrole bedarf, da sie den Gesamtbetrag des nach Abzug der übrigen Gehaltszahlen von 100 bleibenden Restes (m. vgl. Tabelle VII) etwas übersteigt.

<sup>2)</sup> Journal f. Landwirtschaft, Bd. XXIII, S. 163.

Ebenso wie die Schalen der Lupinensamen sind also auch diejenigen der Ackerbohnen ausserordentlich reich an Rohfaser, arm an Proteïnstoffen und an Fett. Man wird annehmen dürfen, dass unter den stickstofffreien Extraktstoffen auch hier, ebenso wie bei den Lupinen- und Erbsen-Schalen, Galaktane sich vorfinden.

Wir wollen schliesslich zum Vergleich noch einige in der Fachlitteratur sich findende Angaben über die Zusammensetzung der von uns untersuchten Samen-Arten anführen. R. Sachsse<sup>1</sup>) fand für die Samen von *Pisum sativum* folgende Zusammensetzung:

Proteïnstoffe	23.84 º/ <sub>0</sub>
Fett	2.27 "
Stärkmehl	42.44 "
Dextrin	6.50 "
Holzfaser	7.13 "
Asche	4.08 "
Unbestimmbare Stoffe	13.74 "
•	100.00 º/o

Was hier als Dextrin bezeichnet wird, ist nach unseren Untersuchungen Rohrzucker und Galaktan. Unter den unbestimmbaren Stoffen ist selbstverständlich auch das Paragalaktan zu suchen. Dass die Quantität dieser nicht einzeln bestimmten Stoffe durch Sachsse etwas niedriger gefunden wurde, als durch uns, erklärt sich daraus, dass der Erstere den Proteïngehalt aus dem Gesamtstickstoff berechnete und denselben demgemäss höher fand, als wir.

In der neuesten Auflage seiner "Zweckmässigsten Ernährung des Rindviehes" giebt J. Kühn für die mittlere Zusammensetzung der Samen der gemeinen Wicke, der Erbse und der Ackerbohne folgende Zahlen an:2)

	Wicke	.Erb <b>s</b> e	Ackerbohne
Wasser	13.4	13.9	13.5
Proteïnstoffe (Rohproteïn)	26.2	23.1	25.3
Fett	2.1	1.9	1.7
Stickstofffreie Extraktstoffe	49.0	52.7	48.3
Rohfaser	6.6	5.7	8.1
Asche	2.7	2,7	3.1

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt, 1872, p. 137. 2) Auf p. 355.

Für die Zusammensetzung der Samen-Trockensubstanz berechnen sich daraus folgende Zahlen:

	Wicke	Erbse	Ackerbohne
Proteïnstoffe (Rohproteïn)	$30.3^{\circ}/_{0}$	$26.8^{\circ}/_{\circ}$	29.20/0
Fett (Ätherextrakt)	2.4 "	2.2 "	2.0 "
Stickstofffreie Extraktstoffe	56.6 "	61.3 ,,	55.8 "
Rohfaser	7.6 ,,	6.6 ,	9.4 "
Asche	3.1 "	3.1 "	3.6 "
	100.0°/ <sub>0</sub>	100.0°/ <sub>0</sub>	$100.0^{\circ}/_{\circ}$

Dass die in unserer Tabelle VII für den Gehalt der gleichen Samen an Proteïnstoffen (Eiweisssubstanzen u. Nuclein etc.) aufgeführten Zahlen hinter den vorstehenden zurückbleiben, erklärt sich daraus, dass letztere durch Multiplikation des Gesamtstickstoffs mit 6.25 erhalten wurden. Bringt man vom Gesamtstickstoff den auf nicht proteïnartige Verbindung fallenden Betrag¹) in Abzug und multipliziert den Rest mit 6.25 oder mit dem von uns angewendeten Faktor 6.00, so ergaben sich Zahlen, welche den von uns aufgeführten sehr nahe liegen. Den Rohfaser-Gehalt haben wir für alle drei Samenarten niedriger gefunden, als er in obiger Tabelle angegeben ist. Die in dieser Tabelle für den Ätherextrakt aufgeführten Zahlen sind mit den unsrigen nicht direkt vergleichbar, da wir die Glyceride und das Lecithin, und zwar letzteres im ätherisch-alkoholischen Extrakt, getrennt bestimmt haben.

# III. Die Samen der Sojabohne (Soja hispida).

Bekanntlich unterscheiden sich die Sojabohnen von den anderen zur menschlichen und tierischen Ernährung verwendeten Leguminosensamen durch einen weit höheren Fettgehalt; derselbe beträgt ungefähr 18%. Wir haben die Sojabohnen einer ausführlichen Untersuchung nicht unterworfen; die Versuche, welche wir mit denselben anstellten, betreffen nur einige ihre stickstofffreien Bestandteile. Die dabei erhaltenen Ergebnisse wollen wir aber im folgenden mitteilen, da sie eine Ergänzung der von Anderen gewonnenen Resultate bilden. Gleichzeitig geben wir einen Überblick über die übrigen Bestandteile der genannten Bohnen.

<sup>1)</sup> M. vgl. in betreff desselben die von J. Kuhn auf p. 373-375 seines Werkes mitgeteilte Tabelle.

Auf Grund einer eingehenden Untersuchung geben E. Meisslund F. Böcker<sup>1</sup>) für die lufttrockenen Sojabohnen in abgerundeten Zahlen folgende Zusammensetzung an:

Wasser	10	0/o
Eiweissstoffe	37.5	
Fett	18	77
Cholesterin, Lecithin, Harz, Wachs	· 2	77
Dextrin	10	"
Stärke weniger als	5	"
Cellulose	5	"
Asche	5	"
Zucker Amidokörper etc. in kleinen Me	ngen	

Die Eiweisstoffe setzen sich nach den Angaben der genannten Forscher zusammen aus 30 % löslichem Pflanzencasein, 7 % unlöslichem Casein und 0.5 % Albumin. Was das Dextrin betrifft, so geben sie an, dass dasselbe rechtsdrehend und durch Alkohol fällbar sei. Wie die Quantität desselben ermittelt wurde, ist nicht näher angegeben. Im hiesigen Laboratorium ist früher der Gehalt der Sojabohnen an "dextrinartigen Kohlenhydraten", in der Weise ermittelt worden, dass der wässerige Samenextrakt mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die dabei entstandene Glukose-Quantität durch Titration mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt wurde; für die Berechnung des Dextringehaltes wurde sodann angenommen, dass 100 Teile Dextrin 111 Teile Glukose liefern können. Auf diesem Wege wurde für eine schwarze Samenvarietät ein Dextringehalt von 11.91 %, für eine gelbe Varietät ein solcher von 9.23 %

Später ist aber von Stingl und Morawski<sup>3</sup>) angegeben worden, dass die Sojabohnen Rohrzucker enthalten und dass der grösste Teil dessen, was man bisher als einen dextrinartigen Bestandteil der genannten Bohnen bezeichnet hat, aus jener Zuckerart besteht.

gefunden. Zahlen, deren Durchschnitt mit der von Meissl and

In der That lässt sich aus den Sojabohnen leicht Rohrzucker zur Abscheidung bringen. Wir benutzten dabei das

BÖCKER<sup>2</sup>) gemachten Angabe nahe übereinstimmt.

Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien,
 Abteilung, Jahrgang 1883, April-Heft.

<sup>2)</sup> M. vgl. Landwirtschaftliche Jahrbücher, Bd. IX, p. 733.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Monatshefte für Chemie, Bd. VII, p. 76.

VON E. SCHULZE beschriebene und in dieser Abhandlung wiederholt schon erwähnte Verfahren. Ungefähr 1 kg der fein gepulverten und zuvor mittelst Äthers entfetteten Bohnen wurde in der Wärme mit 85 % igem Weingeist extrahiert, der filtrierte Extrakt mit heiss gesättigter wässeriger Strontianhydratlösung versetzt und dann noch ungefähr eine Stunde lang gekocht. Es entstand ein starker Niederschlag, welcher in der früher schon angegebenen Weise behandelt und schliesslich mit Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkalischen Raktion behandelt wurde. Die vom Strontiumkarbonat abfiltrierte Lösung dunsteten wir im Wasserbade ein und behandelten den Verdampfungsrückstand mit kochendem 95 % igem Weingeist. beträchtlicher Teil des Rückstandes löste sich auf. Die Lösung wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder in der Wärme mit einer nicht sehr grossen Menge von 95 % igem Weingeist behandelt. Während ein Teil in Lösung ging, blieb ein krystallinischer Rückstand, welcher sich als Zucker erwies. Derselbe wurde aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Wir erhielten ihn so in harten glänzenden süss schmeckenden Krystallen, welche den Habitus der Rohrzuckerkrystalle zeigten. Beim Erhitzen mit Resorcin und Salzsäure gaben dieselben wie Rohrzucker eine rote, beim Erkalten sich trübende Lösung. Eine wässerige Lösung der Krystalle, welche in 20 ccm 1.0 g wasserfreie Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 200 mm Rohr 19.0° nach rechts, während der Theorie nach eine gleichkoncentrierte Rohrzuckerlösung im genannten Apparate unter den gleichen Bedingungen 19.2° nach rechts drehen soll. Es ist demnach zweifellos, dass Rohrzucker vorlag.

Der Sirup, welcher beim Eindampfen der vom Strontium-karbonat abfiltrierten zuckerhaltigen Lösung erhalten wurde, hinterliess beim Auskochen mit 95 % igem Weingeist, wie oben schon erwähnt worden ist, einen Rückstand. Wir lösten denselben in Wasser, behandelten die Lösung mit etwas Tierkohle, dunsteten sie auf ein geringes Volumen ein und gossen sie sodann in starken Weingeist. Es entstand eine starke Fällung. Dieselbe wurde abfiltriert, getrocknet und sodann mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.15 erhitzt. Dabei wurde ein Produkt erhalten, welches nach seinen Eigenschaften für Schleimsäure erklärt werden muss. Dasselbe war sehr

wenig löslich in Wasser, löslich in Natronlauge, aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar. Es schmolz bei  $206\,^{\circ}$  ¹). Diese Beobachtungen beweisen, dass die Sojabohnen, ebenso wie die anderen oben genannten Leguminosen-Samen, ein lösliches, durch Strontianhydrat fällbares Kohlenhydrat enthalten, welches bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure liefert. Dass dasselbe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galaktose giebt, muss als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass diese Substanz mit dem  $\beta$ -Galaktan der Lupinensamen identisch ist. Denn für eine allerdings noch stark aschenhaltige Probe derselben wurde nur ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]$  D = + 41  $^{\circ}$  gefunden (berechnet auf die aschenfreie Substanz).

Ferner aber enthalten die Soiabohnen auch Paragalaktan oder ein demselben nahe verwandtes unlösliches Kohlenhydrat. Als wir den Rückstand, welchen die fein gepulverten und entfetteten Bohnen bei Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge und darauf folgendem Auswaschen mit Wasser hinterliessen, mit verdünnter Schwelsäure kochten, entstand eine zuckerreiche Lösung. Aus derselben liess sich ohne Schwierigkeit Galaktose isolieren. 2) Dieselbe zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist in einer 10 % igen wässerigen Lösung ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]$  D =  $+81.3^{\circ}$  eine Zahl, welche mit der für reine Galaktose angegebenen sehr gut übereinstimmt. Daneben war aber eine Pentaglukose vorhanden. Die von der Galaktose abfiltrierte Mutterlauge gab nämlich beim Verdunsten Krystallisationen. welche bei der Oxydation durch Salpetersäure nur wenig Schleimsäure lieferten, dagegen aber beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure die für die Pentaglukosen charakteristische Rotfärbung gaben; es darf angenommen werden, dass diese Krystallisationen Gemenge von Galaktose und einer Pentaglukose waren. Ferner gab auch der Rückstand, welcher bei Extraktion der entfetteten Samen mit kalter verdünnter Kalilauge zurückblieb beim Erhitzen mit Phlorogluzin und Salzsäure eine kirschrote Flüssigkeit; er verhielt sich also wie der paragalaktanhaltige Rückstand aus Lupinensamen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Der Schmelzpunkt der Schleimsäure variiert von 206—213<sup>0</sup> (Kent und Tollens, Ann. Chem. Bd. CCXXVII, p. 230).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) M. vgl. unsere Abhandlung in der Zeitschrift f. physiolog. Chemie, Bd. XIV, p. 253).

Wenn es auch nicht als absolut sicher bezeichnet werden kann, dass der im Vorigen erwähnte Bestandteil der Sojabohnen mit dem Paragalaktan der Lupinensamen identisch ist, so muss dies doch wenigstens für höchst wahrscheinlich erklärt werden und wir wollen daher jenen Bestandteil auch bis auf Weiteres mit dem gleichen Namen bezeichnen.

Aus den im Vorigen gemachten Mitteilungen ist zu schliessen, dass die Sojabohnen ebenso wie die Wicken-, Erbsen- und Ackerbohnensamen Stärkemehl, Rohrzucker, ein lösliches Schleimsäure-gebendes Kohlenhydrat, Paragalaktan und Cellulose enthalten. Das Mengenverhältnis dieser Stoffe ist aber hier ein anderes wie dort. Stärkemehl findet sich nur in sehr geringer Menge vor, Rohrzucker dagegen in grösserer Quantität als in jenen anderen Samen, wie sich aus der Ausbeute schliessen lässt, welche man bei der Abscheidung des genannten Zuckers nach dem oben beschriebenen Verfahren, erhält.

Schliesslich wollen wir hier noch anführen, dass der Lecithingehalt der Sojabohnen ein relativ beträchtlicher ist. Nach einer von uns ausgeführten Bestimmung berechnet sich derselbe aus dem Phosphorgehalt des ätherisch-alkoholischen Extraktes auf  $1.64~^0/_0~^1$ ).

#### Rückblick auf die Resultate.

Zum Beschluss unserer Abhandlung wollen wir einen Rückblick auf die in derselben mitgeteilten Versuchsergebnisse werfen.

Beginnen wir mit den Resultaten der qualitativen Untersuchungen. Allerdings sind diese Resultate grösstenteils schon früher, teilweise sogar schon vor längerer Zeit, in anderen Abhandlungen von uns publiziert worden<sup>2</sup>) Da wir aber hier eine Zusammenfassung derselben gegeben haben, so ist es wohl nicht unzweckmässig, noch einen Blick auf sie zu werfen. Was zunächst die stickstoffhaltigen Bestandteile der von uns untersuchten Samen betrifft, so ist die Kenntnis derselben von uns nur in einigen Punkten erweitert worden; wir haben gezeigt, dass man aus den Wickensamen Cholin und Betain, aus den Erbsen Cholin und eine dem Betain ähnliche Base abscheiden kann; wir haben ferner die Beweise

<sup>1)</sup> M. vgl. Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XIII, p. 380.

<sup>2)</sup> M. vgl. die früheren Citate.

für das Vorhandensein von Lecithin in ienen Samen vervollständigt. Eingehender haben wir uns mit den stickstofffreien Samenbestandteilen beschäftigt. Von Kohlenhydraten wurden bisher als Bestandteile der Lupinen-, Wicken-, Erbsen- und Ackerbohnen-Samen nur Cellulose, Stärkemehl und dextrinartige Stoffe aufgeführt; über die Beschaffenheit der letzteren hatte man aber keine näheren Kenntnisse. Wir haben einen solchen dextrinartigen Stoff, nämlich das 8-Galaktan der Lupinen, eingehend untersucht; wir haben ferner gezeigt, das Galaktane oder ähnliche Schleimsäure gebende lösliche Kohlenhydrate auch in den Wicken, Erbsen, Acker- und Sojabohnen vorkommen. Sodann haben wir gefunden, dass Rohrzucker in den Erbsen und Ackerbohnen und wahrscheinlich auch in den Wickensamen enthalten ist. Endlich haben wir nachgewiesen, dass bei allen den im Vorigen genannten Leguminosensamen die Zellwandungen neben Cellulose Kohlenhydrate enthalten, welche schon beim Erhitzen mit sehr stark verdünnten Mineralsäuren in Lösung übergeführt werden und dabei Zuckerarten liefern, welche man aus Cellulose bis jetzt nicht erhalten hat. Da man aber diese Kohlenhydrate, das Paragalaktan und die demselben verwandten Körper nicht unverändert von der Cellulose trennen kann, so ist es kaum möglich, über ihre Eigenschaften vollständigen Aufschluss zu gewinnen; es lässt sich auch nicht mit Sicherheit sagen, ob z. B. das Paragalaktan ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge zweier Kohlenhydrate ist.

Durch den Nachweis dieser verschiedenen Kohlenhydrate haben wir einen Beitrag zur Kenntnis derjenigen Samenbestandteile geliefert, welche zur Gruppe der stickstofffreien Extraktstoffe zu rechnen sind. Es liegt auf der Hand, dass zu dieser Gruppe auch das Paragalaktan und die demselben verwandten Körper gehören; denn dieselben werden ja durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, z. B. mit Schwefelsäure solcher Konzentration, wie man sie bei der Rohfaserbestimmung anwendet, sowie durch Kochen mit verdünnten Alkalien in Lösung gebracht. Es ist nun von Interesse, nach dem Nährwert dieser letzteren Stoffe zu fragen. Da sie allem Anschein nach durch die Verdauungsfermente nicht gelöst werden, so könnte man zweifeln, ob sie im Verdauungsprozess resorbiert werden. Der Umstand indessen, dass sie durch verdünnte

Säuren leicht angegriffen werden, kann vielleicht auch ihre Resorption im Verdauungskanal begünstigen. Zudem ist durch Liebscher und Schuster) bestimmt nachgewiesen worden, dass dem in den Steinnüssen enthaltenen unlöslichen Kohlenhydrat, welches bei der Hydrolyse Mannose liefert und seiner Beschaffenheit nach dem Paragalaktan ähnlich ist, Nährwert zukommt. Da es aber keineswegs unmöglich ist, dass die verschiedenen paragalaktanartigen Stoffe sich je nach ihrer spezifischen Beschaffenheit<sup>2</sup>) ungleich gegen lösende Agentien verhalten, so dürfte ohne spezielle, mit den Leguminosen-Samen ausgeführte Versuche die obige Frage kaum zu entscheiden sein.

Was nun zweitens die von uns ausgeführten quantitativen Analysen betrifft, so haben wir schon in der Einleitung hervorgehoben, dass wir dieselben noch als unvollkommen betrachten müssen. Die Schwierigkeiten, welche der quantitativen Bestimmung der organischen Pflanzenbestandteile entgegenstehen, sind bekanntlich sehr gross. Methoden, welche bei Anwendung auf die reinen Stoffe korrekte Ergebnisse liefern, werden oft unzuverlässig, wenn man sie auf Gemenge anwendet. Und ausser den der Wahrnehmung sich aufdrängenden analityschen Fehlern können noch andere vorhanden sein, welche sich unserer Kenntnis entziehen, weil sie durch uns noch unbekannte Pflanzenbestandteile verursacht werden. So kommt es denn, dass man auf die Resultate, welche man bei dem Versuche erhält, einen Pflanzensamen oder eine andere vegetabilische Substanz vollständig zu analysieren, keineswegs mit besondrer Befriedigung blicken kann. Welche Ursachen es bedingen, dass man trotzdem solche Analysen ausführt, braucht kaum gesagt zu werden. Für die Ernährungslehre genügt nicht die qualitative Untersuchung der Nahrungsmittel; sobald in letzteren irgend eine chemische Substanz nachgewiesen ist, wird man stets fragen, in wie grosser Quantität sie sich vorfindet. Lässt sich diese Quantität nicht genau ermitteln, so wird man sich zunächst mit einer approximativen Bestimmung begnügen, in der Hoffnung,

<sup>1)</sup> Landw. Jahrbücher, Bd. XIX (1890). p. 143.

<sup>1)</sup> Man darf wohl annehmen, dass die Struktur der betreffenden Zellwandungen und die Art und Weise, in welcher die paragalaktanartigen Kohlenhydrate in dieselben eingelagert sind, Einfluss ausüben.

die ungenaue Gehalts-Angabe später, nach Vervollkommnung der Methoden, verbessern zu können. Von diesem Standpunkt aus möge man auch die von uns mitgeteilten Zahlen betrachten.

Über die für die einzelnen Samen-Bestandteile von uns gemachten Gehalts-Angaben sei noch folgendes bemerkt: Die Zahlen, welche für die Verteilung des Gesammtstickstoffes auf die verschiedenen Stoffgruppen sich ergaben, dürfen wohl als hinreichend genau für die in unserer Untersuchung verfolgten Zwecke angesehen werden. In geringerem Masse gilt dies für die Prozentzahlen, welche für den Gehalt der Samen an Eiweissstoffen und an den in Verdauungsflüssigkeit unlöslichen Stickstoffverbindungen angegeben sind; denn man weiss nicht genau, welche Multiplikationsfaktoren man bei Ableitung jener Zahlen aus den auf jene Substanzen fallenden Stickstoffmengen anzuwenden hat 1). Die für Lecithin und die anderen Ätherextrakt-Bestandteile von uns gemachten Gehaltsangaben bedeuten, wie wir behaupten zu dürfen glauben, gegenüber den früher angegebenen Zahlen einen Fortschritt. Wenn man, wie es früher geschehen ist, zusammen mit den anderen Ätherextraktbestandteilen den bald grösseren, bald geringeren Teil des Lecithins wägt, welcher in die ätherische Lösung eingegangen ist, so erhält man Resultate von zweifelhaftem Wert; wenigstens gilt dies für Samen, welche, wie diejenigen der Wicken, Erbsen und Ackerbohnen, relativ reich an Lecithin sind, aber nur eine relativ geringe Menge von Glyceriden enthalten. Was schliesslich die für den Kohlenhydrat-Gehalt der untersuchten Samen von uns gemachten Angaben betrifft, so lassen diese zweifellos hinsichlich der Genauigkeit noch viel zu wünschen übrig. Wenn eine vegetabilische Substanz eine grössere Anzahl von Kohlenhydraten neben einander enthält, so ist die quantitative Bestimmung derselben in der Regel mit Schwierigkeiten verbunden. Stärkmehl freilich lässt sich meistens gut bestimmen, Dank den vielen über die Stärkmehlbestimmung ausgeführten Versuchen und Dank dem Umstande, dass es sich durch Diastase in Lösung bringen lässt; bei Bestimmung anderer unlöslicher Kohlenhydrate, z. B. des Paragalaktans, befindet man sich aber auf einem weit weniger sicheren Boden. Und auch der Bestimmung des Rohrzuckers und anderer löslicher Kohlenhydrate

<sup>1)</sup> M. vgl. z. B. das auf p. 277 Gesagte.

können Hindernisse entgegenstehen, sobald mehrere solche Körper nebeneinander in einer vegetabilischen Substanz sich vorfinden. Gerade für die über den Kohlenhydratgehalt der untersuchten Samen von uns gemachten Angaben dürfte das oben Gesagte gelten — dass es nämlich wünschenswert sein würde, an denselben nach Vervollkommung der Methoden durch neu auszuführende Bestimmungen eine Korrektion anzubringen.

# Analytische Belege.

Vorbemerkung. Die im folgenden aufgeführten Stickstoffbestimmungen sind nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt worden. Beim Überdestillieren des Ammoniaks wurde verdünnte Schwefelsäure vorgeschlagen; letztere wurde mit Barytlauge 1) zurücktitriert.

## Entschälte Lupinensamen A.

Gesamtstickstoff. 1. 0.8065 g Trockensubstanz gaben 0.074328 g N (= 19 ccm Barytlauge a) = 9.21  $^{0}$ /<sub>0</sub> N. 2. 0.9060 g Trockensubstanz gaben 0.083259 g N (= 19.8 ccm Barytlauge b) = 9.19  $^{0}$ /<sub>0</sub> N.

Stickstoff in Proteinstoffen. 1. 1.0763 g Trockensubstanz gaben 0.060552 g N (= 14.4 ccm Barytlauge b) =  $7.94 \, ^{\circ}/_{0}$  N. 2. 1.0945 g Trockensubstanz gaben 0.087464 g N = 20.8 ccm Barytlauge b) =  $7.96 \, ^{\circ}/_{0}$  N.

Stickstoff im Verdauungsrückstand (Nuclein etc.) 1. 1.9354 g Trockensubstanz gaben 0.001892 g N (= 0.45 ccm Barytlauge b) =  $0.097 \, ^{\circ}/_{0}$  N. 2) 1.9750 g Trockensubstanz gaben 0.002103 g N (= 0.50 ccm Barytlauge b) =  $0.10 \, ^{\circ}/_{0}$  N.

Gesamt-Alkaloide. 1) 9.5704 g Trockensubstanz gaben 0.1340 g =  $1.40 \, ^{\circ}/_{\circ}$  Alkaloide. 2) 6.5246 g Trockensubstanz gaben 0.100 g =  $1.53 \, ^{\circ}/_{\circ}$  Alkaloide.

Cholesterin. 121.57 g Trockensubstanz gaben 0.217 g  $0.17 \, ^{\circ}/_{\circ}$  Cholesterin.

Ätherextrakt. 1. 3.604 g Trockensubstanz gaben 0.2950 g =  $8.18^{\circ}/_{\circ}$  Atherextrakt. 2. 4.900 g Trockensubstanz gaben 0.3960 g =  $7.96^{\circ}/_{\circ}$  Ätherextrakt.

<sup>1)</sup> Titre der Barytlauge a: 1 ccm = 0.0039124 g N, Titre der Barytlauge b: 1 ccm = 0.004205 g N, Titre der Barytlauge c: 1 ccm = 0.003271 g N.

Lecithin im Ätherextrakt. Der Extrakt aus 21.930 g Trockensubstanz gab 0.0384 g Mg<sup>2</sup> P<sup>2</sup> O<sup>7</sup> = 0.27918 g Lecithin = 1.27 °/<sub>e</sub>.

β-Galaktan. 1. Angew. 7.187 g Trockensubstanz. Extrakt auf 160 ccm gebracht. 20 ccm davon gaben i. M. aus 3 Bestimmungen 124 mg Cu = 0.0649 g oder 7.22 % Zucker (als Invertzucker berechnet). 2. Angew. 9.249 g Trockensubstanz-Extrakt auf 275 ccm gebracht. 20 ccm des Extraktes waren erforderlich zur Reduktion von 10 ccm einer Fehling'schen Lösung; diese 10 ccm waren = 0.04934 g Invertzucker. Also 7.33 % Zucker. 3. Angew. 4.020 g Trockensubstanz-Extrakt = 150 ccm. 25.1 ccm davon waren erforderlich zur Reduktion von 10 ccm der gleichen Fehling'schen Lösung. Also 7.33 % Zucker. I. M. also 7.29 % Zucker = 6.57 % β-Galaktan.

Paragalaktan. Von der Glykosemenge, welche das Samenpulver beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Ganzen lieferte, wurde die aus dem  $\beta$ -Galaktan entstandene Quantität subtrahiert, der Rest dem Paragalaktan zugerechnet. 1. Angew. 6.429 g Trockensubstanz-Extrakt = 200 ccm. 20 ccm davon gaben 220 mg Cu = 0.118 g Zucker (als Invertzucker berechnet) = 18.35  $^{\circ}/_{\circ}$ . 2. Angew. 7.660 g Trockensubstanz-Extrakt = 220 ccm. 20 ccm davon gaben 249 mg Cu = 0.134 g oder 19.29  $^{\circ}/_{\circ}$  Zucker. I. M. also 18.82  $^{\circ}/_{\circ}$  Zucker. Nach Abzug der vom  $\beta$ -Galaktan gelieferten 7.29  $^{\circ}/_{\circ}$  Zucker bleiben 11.53  $^{\circ}/_{\circ}$  für das Paragalaktan. Der Gehalt der Samen an letzterem berechnet sich danach auf 10.39  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Rohfaser. 1. 8.6655 g Trockensubstanz gaben 0.434 g Rohfaser (aschenfrei) =  $5.00 \, ^{\circ}/_{\circ}$ . 2. 5.344 g Trockensubstanz gaben 0.2897 g Rohfaser (aschenfrei) =  $5.42 \, ^{\circ}/_{\circ}$ .

Organische Säuren, als Citronensäure berechnet. Ein Extrakt, welcher 2.3860 g Trockensubstanz entsprach, bedurfte zur Neutralisation der organ. Säuren 2.6 ccm Barytlauge. 1 ccm, der letzteren war = 0.01922 g Citronensäure.

# Entschälte Lupinensamen B.

Gesamtstickstoff. 1. 0.8390 g Trockensubstanz gaben 0.079895 g N (= 19.0 ccm Barytlauge b) = 9.52  $^{\circ}/_{\circ}$ . 2. 0.6826 g Trockensubstanz gaben 0.065178 g N (= 15.4 ccm Barytlauge b) = 9.54  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Stickstoff in Proteïnstoffen. 1. 0.7609 g Trockensubstanz gaben 0.070644 g N (= 16.8 cm Barytlauge b) = 9.28  $^{\circ}/_{\circ}$ . 2. 0.4410 g Trockensubstanz gaben nach der Methode von Will-Varentrapp 0.04102 g N (= 29.3 cm  $^{1}/_{10}$  Normalschwefelsäure) = 9.30  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Stickstoff im Verdauungsrückstand (Nuclein etc.) Der Rückstand aus 2.8629 g Trockensubstanz gab 0.00152 g N =  $0.05^{\circ}/_{0}$ .

Lecithin im ätherisch-alkoholischen Extrakt. Vgl. in betreff der analyt. Belege die Ztschr. f. physiol. Chemie, XIII, 384.

Cholesterin. 69.779 g Trockensubstanz gaben 0.1242 g =  $0.178^{\circ}/_{0}$  Cholesterin.

Ätherextrakt. 0.0496 g Trockensubstanz, mit völlig wasserfreiem Äther extrahiert, gaben 0.5466 g = 6.04 % Ätherextrakt. Darin fanden sich 0.0203 g Lecithin (erhalten 0.0028 g Mg<sup>2</sup> P<sup>3</sup> O<sup>7</sup>).

Zwei andere, unter Verwendung von käuflichem Äther absolutus ausgeführte Bestimmungen gaben folgende Resultate: 1. 6.8305 g Trockensubstanz gaben 0.4186 g — 6.12  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> Ätherextrakt. 2. 9.5419 g Trockensubstanz gaben 0.603 g — 6.31  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> Ätherextrakt.

β-Galaktan und Paragalaktan. Vgl. in betreff der analyt. Belege diese Zeitschrift, XXXVI, 437 u. 458.

Rohfaser. 1. 5.7308 g Trockensubstanz gaben 0.3210 g Rohfaser (aschenfrei) =  $5.60 \, {}^{\circ}/_{0}$ . 2. 4.8362 g Trockensubstanz gaben 0.2940 g Rohfaser (aschenfrei) =  $6.07 \, {}^{\circ}/_{0}$ .

As che. 2.5342 g Trockensubstanz gaben 0.1082 g = 4.27  $^{\circ}/_{\circ}$  Asche.

Organische Säuren. Extrakt aus 9.045 g Trockensubstanz. Zur Neutralisation der organ. Säuren wurden gebraucht 14.0 ccm Barytlauge. 1 ccm der letzteren = 0.01444 g Citronensäure.

# Samenschalen der Lupinen.

Die analytischen Bestimmungen sind zum Teil mit entfettetem, zum Teil mit nicht entfettetem Material ausgeführt worden. Wir stellen die letzteren voran.

Ätherextrakt. 1. 5.7888 g Trockensubstanz gaben 0.0492 g = 0.84  $^{0}/_{0}$  Rohfett. 2. 8.1360 g Trockensubstanz gaben 0.0600 g = 0.74  $^{0}/_{0}$  Rohfett.

Rohfaser. 1. 2.9394 g Trockensubstanz gaben 1.6088 g = 54.39  $^{\circ}/_{\circ}$  Rohfaser. 2. 3.0648 g Trockensubstanz gaben 1.6645 g = 54.31  $^{\circ}/_{\circ}$  Rohfaser.

## Bestimmungen im entfetteten Material.

Gesamtstickstoff, 1. 1.3464 g fettfr. Trockensubstanz gaben 0.009813 g N (= 3.0 ccm Barytlauge c) = 0.72  $^{\circ}/_{\circ}$ . 2. 0.7210 fettfr. Trockensubstanz gaben 0.005724 g N (1.75 ccm Barytlauge c) = 0.79  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Stickstoff in Proteïnstoffen. 1. 0.916 g fettfr. Trockensubstanz gaben 0.0067 g N (= 2.05 ccm Barytlauge c) =  $0.73 \,^{\circ}/_{\circ}$ . 2.0916 g fettfr. Trockensubstanz gaben 0.0064 g N = 1.95 ccm Barytlauge c) =  $0.71 \,^{\circ}/_{\circ}$ .

Stickstoff im Verdauungsrückstand. Der Rückstand aus 1.8072 g fettfr. Trockensubstanz gab 0.002078 g N.

Lösliches Kohlenhydrat. Angew. 9.16 g fettfreie Trockensubstanz. Je 50 ccm Lösung = 1.610 g Trockensubstanz gaben a) 0.1014 g Cu, b) 0.1034 g Cu, c) 0,1010 g Cu. Also  $6.63^{\circ}/_{\circ}$  Zucker (als Invertzucker berechnet).

Paragalaktan. Angew. 10.99 g fettfr. Trockensubstanz. Je 10 ccm der Lösung = 0.4347 g Trockensubstanz gaben a) 0.1650 g Cu, b) 0.1632 g Cu, c) 0.1650 g Cu. Daraus berechnen sich 20.08 % Zucker (Invertz.)

Asche. 4.1770 g fettfr. Trockensubstanz gaben 0.0792 g = 1.90  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>.

Mittelzahlen auf fetthaltige Substanz berechnet.

Gesamtstickstoff	$0.74_{0}/_{0}$	
Stickstoff in Proteïnstoffen	0.71 "	
Stickstoff im Verdauungsrückstand	0.11 "	
Lösl. Kohlenhydrat	$5.92 = 6.577  ^{\circ}/_{\circ}$	Zucker
Paragalaktan	17.91 = 19.87 = 1	27
Asche	1.88 "	

## Wickensamen. 1)

Gesamtstickstoff. 1. 0.4526 g Trockensubstanz gaben 0.02268 g N (= 16.2 ccm Schwefelsäure b) =  $5.011^{\circ}/_{0}$ . 2. 0.4447 g

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bei den Stickstoffbestimmungen sind im Folgenden die den gefundenen N-Mengen entsprechenden com titrierter Schwefelsäure angegeben: Titre der Schwefelsäure a: 1 ccm = 0.0049193 g N.

b: 1 , = 0.0014 , ,

Trockensubstanz gaben 0.02254 g N (- 16.1 ccm Schwefelsäure b) = 5.067 %

Stickstoff in Proteïnstoffen. 1. 0.8809 g Trockensubstanz gaben 0,03962 g N (- 28.3 ccm Schwefelsäure b) - $4.528 \, {}^{\circ}/_{0}$ . 2. 0.8969 g Trockensubstanz gaben 0.04088 g N  $(= 29.2 \text{ ccm Schwefelsäure b}) = 4.558 \, {}^{\circ}/_{0}$ . 3. 0.8951 g Trockensubstanz gaben 0.04046 g N (- 28.9 ccm Schwefelsäure b) -4.520 º/o.

Stickstoff im Verdauungsrückstand. 1. Der Rückstand aus 1.7200 g Trockensubstanz gab 0.0049 g N (= 3.5 ccm Schwefelsäure b) - 0.285 % 2. Der Rückstand aus 1.692 g Trockensubstanz gab 0.00504 g N (- 3.6 ccm Schwefelsäure b)  $-0.298 \, ^{\circ}/_{0}$ .

Ätherextrakt. 1. 4.3656 g Trockensubstanz gaben  $0.065 \text{ g} = 1.489 \text{ }^{0}/_{0} \text{ Rohfett.}$  2. 4.4075 g Trockensubstanz gaben  $0.067 \text{ g} - 1.520 ^{\circ}/_{\circ} \text{ Rohfett.}$ 

Lecithin im Ätherextrakt. 1. 13.876 g Trockensubstanz gaben 0.0105 g  $Mg^9 P^9 O^7 = 0.550 {}^0/_0$  Lecithin. 2. 13.416 g Trockensubstanz gaben 0.0095 g Mg<sup>2</sup> P<sup>2</sup> O<sup>7</sup> = 0.514  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> Lecithin.

Lecitin im ätherisch-alkoholischen Extrakt. Vergl. in betreff der analyt. Belege die Ztschr. f. physiol. Chem. XIII, 384.

Cholesterin. 87.57 g Trockensubstanz gaben 0.052 g = 0.059 °/<sub>0</sub> Cholesterin.

Lösliche Kohlenhydrate (Rohrzucker und Galaktan). Vergl. in betreff der analyt. Belege diese Ztschr., XXXVI, 20.

Stärkemehl. Angewendet 2.7906 g Trockensubstanz-Extrakt = 500 ccm. In 50 ccm des Extrakts wurden 0,1276 g Glukose gefunden (nach Abzug der aus dem Malzextrakt stammenden Menge). Daraus berechnen sich 41.149 % C6 H10 O5. Nach Abzug von 4.851 % Rohrzucker und Galaktan bleiben 36.298 g Stärkemehl.

Rohfaser. 1. 5.6707 g Trockensubstanz gaben 0.2786 g = 4.905 % Rohfaser. 2. 7.0066 g Trockensubstanz gaben 0.3422 g = 4.883 % Rohfaser.

Organische Säuren. Extrakt aus 15.697 g Trockensubstanz. Zur Neutralisation der organischen Säuren wurden 5.36 ccm Barytlauge gebraucht. 1 ccm derselben = 0.01494 g Citronensäure. Also 0.080078 g Citronensäure.

As che. 1. 1.367 g Trockensubstanz gaben 0.0395 g = 2.889 % Asche. 2. 1.289 g Trockensubstanz gaben 0.0375 g = 2.907 % Asche.

#### Erbsensamen.

Gesamtstickstoff. 1. 0.4307 g Trockensubstanz gaben 0.0180046 g N (= 3.66 ccm Schwefelsäure a) = 4.18  $^{\circ}/_{\circ}$ . 2. 0.4652 g Trockensubstanz gaben 0.019431 g N (= 3.95 ccm Schwefelsäure a) = 4.176  $^{\circ}/_{\circ}$ . 3. 0.4464 g Trockensubstanz gaben 0.018693 g N (= 3.80 ccm Schwefelsäure a) = 4.097  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Stickstoff in Proteinstoffen. 1. 0.8520 g Trockensubstanz gaben 0.0322 g N (= 23.0 ccm Schwefelsäure b) = 3.778  $^{\circ}/_{\circ}$ . 2. 0.8284 g Trockensubstanz gaben 0.03094 g N (= 22.1 ccm Schwefelsäure b) = 3.731  $^{\circ}/_{\circ}$ . 3. 0.8486 g Trockensubstanz gaben 0.03122 g N (= 22.3 ccm Schwefelsäure b) = 3.679  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Stickstoff im Verdauungsrückstand. 1. Der Rückstand aus 1.8386 g Trockensubstanz gab 0.00266 g N (= 1.9 ccm Schwefelsäure b) =  $0.144 \, ^{0}/_{0}$ . 2. Der Rückstand aus 1.7672 g Trockensubstanz gab 0.00252 g N (= 1.8 ccm Schwefelsäure b) =  $0.142 \, ^{0}/_{0}$ .

Ätherextrakt. 1. 4.405 g Trockensubstanz gaben 0.0822 g =  $1.866 \, ^{\circ}/_{\circ}$  Rohfett. 2. 4.386 g Trockensubstanz gaben 0.0826 g =  $1.883 \, ^{\circ}/_{\circ}$  Rohfett.

Lecithin im Ätherextrakt. 1. 22.53 g Trockensubstanz gaben 0.011 g Mg<sup>2</sup> P<sup>2</sup> O<sup>7</sup> = 0.354  $^{0}$ /<sub>0</sub> Lecithin. 2. 22.00 g Trockensubstanz gaben 0.0116 g Mg<sup>2</sup> P<sup>2</sup> O<sup>7</sup> = 0.383  $^{0}$ /<sub>0</sub> Lecithin.

Lecithin im atherisch-alkoholischen Extrakt. 1. 16.3610 g Trockensubstanz gaben 0.0248 g Mg<sup>2</sup> P<sup>2</sup> O<sup>7</sup> = 1.25  $^{0}$ /<sub>0</sub> Lecithin. 2. 18.439 g Trockensubstanz gaben 0.0260 g Mg<sup>2</sup> P<sup>2</sup> O<sup>7</sup> = 1.15  $^{0}$ /<sub>0</sub> Lecithin.

Cholesterin. 46.72 g Trockensubstanz gaben 0.0262 g = 0.056  $^{\circ}/_{0}$  Cholesterin.

Lösliche Kohlenhydrate (Rohrzucker und Galaktan). Vgl. in betreff der analyt. Belege diese Ztschr., XXXVI, S. 20.

Stärkemehl. Angew. 2.6418 g Trockensubstanz. Extrakt - 800 ccm. In 50 ccm des Extraktes wurden 0.0857 g Glukose gefunden (nach Abzug der vom Malzextrakt herstammenden

Menge). Daraus berechnen sich  $46.703\,^{\circ}/_{\circ}$  C° H  $^{10}$  O°. Nach Abzug von  $6.218\,^{\circ}/_{\circ}$  Rohrzucker und Galaktan bleiben  $40.485\,^{\circ}/_{\circ}$  Stärkemehl.

Rohfaser. 1. 6.7819 g Trockensubstanz gaben 0.407 g  $-6.00^{\circ}/_{\circ}$  Rohfaser. 2. 6.1684 g Trockensubstanz gaben 0.3784 g  $-6.05^{\circ}/_{\circ}$  Rohfaser.

Organische Säuren. Extrakt aus 18.3952 g Trockensubstanz. Zur Neutralisation der organ. Säuren wurden gebraucht 9.1 ccm Barytlauge (Titra w. oben) — 0.13595 g Citronensäure.

Asche. 1. 1.300 g Trockensubstanz gaben 0.0452 g = 3.461  $^{\circ}$ / $_{\circ}$  Asche. 2. 1.322 g Trockensubstanz gaben 0.0458 g = 3.464  $^{\circ}$ / $_{\circ}$  Asche.

#### Ackerbohnen.

Gesamtstickstoff. 1. 0.4514 g Trockensubstanz gaben 0.0203 g N (- 14.5 ccm Schwefelsäure b) - 4.497 °/ $_{0}$ . 2. 0.4277 g Trockensubstanz gaben 0.01904 g N (- 13.6 ccm Schwefelsäure b) - 4.451 °/ $_{0}$ . 3. 0.4190 g Trockensubstanz gaben 0.01876 g N (- 13.4 ccm Schwefelsäure b) - 4.477 °/ $_{0}$ .

Stickstoff in Proteinstoffen. 1. 0.8403 g Trockensubstanz gaben 0.03416 g N (- 24.4 ccm Schwefelsäure b) - 4.065  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>. 2. 0.8437 g Trockensubstanz gaben 0.03388 g N) - 24.2 ccm Schwefelsäure b) - 4.015  $^{\circ}$ /<sub>0</sub>.

Stickstoff im Verdauungsrückstand. 1. Der Rückstand aus 1.7769 g Trockensubstanz gab 0.00476 g N (= 3.4 ccm Schwefelsäure b) = 0.267  $^{\circ}/_{\circ}$ . 2. der Rückstand aus 1.925 g Trockensubstanz gab 0.00406 g N (= 2.9 ccm Schwefelsäure b) = 0.211  $^{\circ}/_{\circ}$ .

Lecithin im ätherisch-alkoholischen Extrakt. Vergl. in betreff der analyt. Belege Ztschr. f. physiol. Chemie, XIII, 384.

Ätherextrakt. 1. 4.3702 g Trockensubstanz gaben 0.0832 g = 1.916  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> Rohfett. 2. 4.3031 g gaben 0.0813 g = 1.889  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> Rohfett.

Lecithin im Ätherextrakt. 1. 10.734 g Trocken-substanz gaben 0.0087 g  $Mg^{2}P^{2}O^{7} = 0.589^{0}/_{0}$  Lecithin. 2. 12.46 g Trockensubstanz gaben 0.0105 g  $Mg^{2}P^{2}O^{7} = 0.612^{0}/_{0}$  Lecithin.

Cholesterin. 86.322 g Trockensubstanz gaben 0.033 g = 0.039  $^{\circ}/_{\circ}$  Cholesterin.

Lösliche Kohlenhydrate (Rohrzucker und Galaktan). Vergl. in betreff d. analyt. Belege diese Ztschr., XXXVI, 20.

Stärkemehl. Angewendet 2.635 g Trockensubstanz. Extrakt — 500 ccm. In 50 ccm des Extrakts wurden 0.1373 g Glukose gefunden (nach Abzug der vom Malzextrakt stammenden Quantität). Daraus berechnen sich 46.888  $^{\rm o}/_{\rm o}$  C<sup>6</sup> H<sup>10</sup> O<sup>5</sup>. Nach Abzug von 4.227  $^{\rm o}/_{\rm o}$  Rohrzucker + Galaktan bleiben 41.661  $^{\rm o}/_{\rm o}$  Stärkemehl.

Rohfaser. 1. 5.6189 g Trockensubstanz gaben 0.3860 g = 6.869  $^{\circ}/_{\circ}$  Rohfaser. 2. 5.8850 g Trockensubstanz gaben 0.4379 g = 7.440  $^{\circ}/_{\circ}$  Rohfaser.

Organische Säuren. Extrakt aus 17.370 g Trockensubstanz. Zur Neutralisation der organischen Säuren wurden gebraucht 10.21 ccm Barytlauge (Titre wie oben) = 0.15253 g Citronensäure.

As che. 1. 1.3518 g Trockensubstanz gaben 0.0395 g = 2.914 °/<sub>0</sub> Asche. 2. 1.2952 g Trockensubstanz gaben 0.0380 g = 2.934 °/<sub>0</sub> Asche.

# Mitteilungen aus der pflanzenphysiologischen Versuchs-Station zu Tharand.

# Versuche über die Stickstoff-Assimilation der Leguminosen.1)

Von

F. NOBBE, E. SCHMID, L. HILTNER, E. HOTTER.

(Mit 2 graphischen und 9 photographischen Tafeln.)

Die Vegetationsversuche, welche über die Aufnahme freien indifferenten Stickstoffes durch Leguminosen an der hiesigen Versuchs-Station im Jahre 1890 ausgeführt wurden, bezweckten:

- 1. neben den landwirtschaftlichen Kulturpflanzen zugleich einige Gattungen schmetterlingsblütiger Holzgewächse in die Frage einzuziehen;
- 2. ausser der Impfung mit Erdextrakten auch eine solche mit Emulsionen rein und zwar: a) aus Erdextrakten, b) direkt aus Knöllchensubstanz gezüchteter Bakterien vorzunehmen, wie solche bisher nicht ausgeführt worden war<sup>2</sup>);
- 3. der bisher nur hypothetisch behandelten Frage experimentell näher zu treten: ob bei sämtlichen Leguminosen eine und dieselbe Wurzelbakterie die anregende Wirkung ausübe, bezw. Knöllchen zu erzeugen im stande sei, oder ob deren mehrere diese Fähigkeit besitzen, so dass, wo nicht jede Leguminosen-Gattung, doch vielleicht Gattungsgruppe ihren besonderen Symbioten habe.

Die Pflanzen, mit welchen experimentiert wurde, waren: Erbse, gelbe Lupine, Bohne (Phaseolus); Robinia pseudacacia, Gleditschia triakanthos, Cytisus Laburnum.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Ein kurzer vorläufiger Bericht über diese Versuche siehe Landw. Vers.-Stat. Bd. XXXVIII (1890), S. 324.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Die Veröffentlichung eines ähnlichen Versuches, welchen Prazmowski mit einer Erbse ausgeführt hat, (Landw. Vers.-Stat. 1890 Bd. XXXVII S. 161) gelangte erst zu unserer Kenntnis, nachdem der Plan unserer Versuche bereits festgestellt war.

## 1. Versuchs-Einrichtung.

Unsere Glasgefässe haben 6.5 1 Inhalt, eine innere Höhe von 30.5 und einen lichten Durchmesser von 16.5 cm. Dicht über dem Boden sind je drei 1 cm weite Löcher eingebohrt. Zunächst auf den Boden der Gefässe wurde ungefähr 1 1 Steine von etwa Nussgrösse eingeführt, die zugleich zum Ausgleich des Gewichtsunterschiedes der Gefässe dienten. Hierauf folgt eine Lage steriler Watte, über diese der eigentliche Nährboden, der wiederum mit einer Schicht Watte bedeckt wurde.

Der Nährboden besteht aus einem Gemisch von reinem, sterilisiertem, tertiärem Quarzsand mit fünf Gewichtsprozenten Torfpulver. 1)

Diese Mischung erhielt zunächst einen Zusatz von  $^1/_2$  Gew.-Proz. chemisch reinen kohlensauren Kalks; sodann wurde dieselbe mit einer etwas mehr als 60  $^0/_0$  ihrer wasserhaltenden Kraft entsprechenden Menge verdünnter Nährstofflösung begossen von folgender Zusammensetzung:

pro	Liter Wasser	pro Gefäss	3
	0.161 g	0.221  g	Chlorkalium,
	0.129 ,,	0.177 ,,	Magnesiumsulfat,
	0.133 "	0.182 ,,	Monokaliumphosphat,
	0.033 ,,	0.045 ,,	Ferriphosphat,
Summa	0.456 g	0.625 g.	

Das Sterilisieren der Versuchsgefässe ist wie folgt ausgeführt worden:

Der Sand wurde in einem eisernen Kessel geglüht; der Torf (und die Steine) nach H. Hellriegel's Vorgang zur Ent-

<sup>1)</sup> Wir bemerken hier, dass diese Torfmischung sich nicht gut bewährt hat, indem der Torf während der Versuchsdauer Zersetzungen erfährt, welche zur Bildung nicht flüchtiger, der Vegetation schädlicher Säuren führen. Am entschiedensten trat diese nachteilige Wirkung in der Versuchsreihe hervor, welche nicht, wie die übrigen, einen Zusatz von kohlensaurem Kalk erhalten hatte. Es war dies die zur Vergleichung mit den stickstofffreien Reihen dienende, nicht sterilisierte Reihe I, in welcher das Kalk-Bedürfnis der Pflanzen durch einen Zusatz von 0.710 g salpetersauren Kalks befriedigt wurde. Diese Versuchsreihe wurde als missglückt am 1. August ausgeschieden. Die dürftig entwickelten Pflanzen (Erbse, Robinia und Gleditschia) zeigten beim Ausheben sehr kurze, korallenartig verzweigte Wurzeln ohne Knöllchen, und ihr oberirdisches Produkt war ein sehr geringes. Bei Lupinus, Cytisus, Phaseolus, zum Teil auch bei Erbse, haben auch die stickstofffreien Reihen mehr oder minder unter diesen Zuständen gelitten, weniger bei Robinia.

fernung löslichen Stickstoffes mit Salzsäure von 1:10 übergossen 24 Std. hingestellt, die hierauf abgezogene Lösung erneuert und nach weiteren 24 Stunden mit Brunnenwasser und dann mit destilliertem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Säure und Chlor mehr ergab.

Die Nährstofflösung wurde vor dem Zusatz durch dreimaliges längeres Erhitzen auf nahezu 100°C sterilisiert, ebenso die Watte.

Die Glasgefässe wurden vor dem Gebrauch sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgewaschen und mit absolutem Alkohol nachgespült.

Nachdem die Gefässe mit den Steinen, der Watte und der mit kohlensaurem Kalk vermischten und mit Nährstofflösung durchtränkten Bodenmischung beschickt waren, wurden sie innerhalb 4 Tagen dreimal einige Stunden im Dampfschrank auf 95°C erhitzt.

Die Samen waren vor dem Einquellen durch  $^1/_2$  stündiges Einlegen in  $^1/_{10}$   $^0/_0$  Sublimatlösung sterilisiert und in sterilisiertem Wasser eingequellt, wie denn überhaupt bei allen Versuchen zum Nachguss etc. nur sterilisiertes Wasser zur Verwendung kam.

Die Ankeimung der gequollenen Samen erfolgte in sterilem Sande. Cytisus-, Gleditschia- und Robinia-Samen wurden vor dem Einquellen angestochen. Sobald gesunde Würzelchen entwickelt waren, wurden je 5 Pflänzchen in ein Vegetationsgefäss übertragen.

Jeder Same ist einzeln gewogen und eine Differenz von 2 mg nicht überschritten worden. Nur bei den grossen Gleditschiaund Bohnen-Samen war die Gewichtsdifferenz etwas grösser.

Die anfangs von der Watte bedeckten Keimpflänzchen wurden, sobald sie über den Boden hervortraten, freigestellt, die Lichtung jedoch nicht grösser gemacht, als für das Hervortreten des Stengels erforderlich war.

Die Wasserverdunstung wurde durch Wägen der ursprünglich auf gleiches Gewicht gebrachten Gefässe gemessen; der Wassernachguss täglich oder zweitäglich vorgenommen, indem das auf  $60\,^{\circ}/_{\circ}$  Sättigung berechnete Gewicht wieder hergestellt wurde. In der Zeit der stärksten Verdunstung wurde das Mass von  $60\,^{\circ}/_{\circ}$  etwas überschritten, um die Abweichung bis zum nächsten Nachguss herabzumindern. Die kleine Gewichtszunahme der

Pflanzen selbst darf bei den Wägungen von Tag zu Tag als unbeträchtlich vernachlässigt werden.

Die Wasserverdunstung steht in so naher Beziehung zur Assimilation und Stoffbildung, dass die während der Vegetation erhaltenen Verdunstungsziffern als ein annähernder Ausdruck für letztere recht wohl dienen können. Die graphischen Darstellungen der Wasserverdunstung (Taf. I u. II), sowie die Verhältniszahlen der Tabellen II u. IV rechtfertigen diese Annahme.

In diesen graphischen Darstellungen sind die unmittelbar gefundenen Verdunstungsgrössen dargestellt, während in den Erntetabellen nur diejenigen Wassermengen als von einer Pflanze verdunstet angegeben sind, welche nach Abzug der an einem Kontroltopf ohne Pflanze ermittelten Ziffern von der Gesamtverdunstung der Versuchstöpfe resultieren.

## Herstellung des Impfungsmaterials.

Die Impfung erfolgte, wie bemerkt, teils mit Erdextrakten von Lupinus, Erbse, Bohne, Gleditschia, Robinia, Cytisus, teils mit rein kultivierten Bakterien aus den gleichen Extrakten, bezw. aus Knöllchen 1).

Zur Herstellung der Erdextrakte wurden 60 g Boden mit 300 g Wasser tüchtig durchgeschüttelt und filtriert. Von diesem Extrakt wurden sofort nach der Herstellung jedem Versuchstopfe 35 ccm in der Weise mittelst einer Pipette zugesetzt, dass jede der 5 Pflanzen in ihrer unmittelbaren Umgebung 7 ccm erhielt.

Die Extrakte wurden gleichzeitig bakteriologisch untersucht. Als Nährmedium diente dabei Gelatine, welche nach dem von M. W. Beyerinck angegebenen Verhältnis Erbsendekokt, Traubenzucker und Asparagin zugesetzt erhalten hatte.

Es ergab sich, dass die Erdextrakte verschiedener Herkunft nicht nur eine sehr ungleiche Zahl entwickelungsfähiger Bakterien überhaupt enthielten, sondern auch die nach Beyerincks

<sup>1)</sup> Der Lupinenboden für die ersten Versuche wurde von Herrn Prof. Ulbricht in Dahme freundlichst geliefert, der Erbsen- und Bohnenboden stammt aus einem Privatgarten in Tharand, die Erde von Cytisus, Robinia, Gleditschia aus dem akademischen Forstgarten ebendaselbst. In allen Fällen wurde ein Boden gewählt, welcher bereits mehrere Jahre mit der betreffenden Pflanzengattung bestanden gewesen war.

Charakteristik 1) etwa als Bacillus radicicola anzusprechenden Kolonien beträchtlich an Zahl variierten. Im Mittel mehrerer Versuche enthielten die verschiedenen Extrakte, auf 1 ccm derselben berechnet:

		Entwickelungsfähige Keime überhaupt	davon dem Bacillus radicicola Beyer, entsprechend
von	Erbsenerde	1 980 000	78 000
"	Lupinenerde	156 000	
"	Robinienerde	880 000	78 000
"	Gleditschienerde	340 000	<b>4</b> 0 000
17	Cytisuserde	1 300 000	143 000

Am keimreichsten war demnach die Erbsenerde, während die Lupinenerde die wenigsten lebensfähigen Bakterien und solche von Bacillus radicicola Beyer. überhaupt nicht enthielt. Da die Lupinenerde vor ihrer Anwendung mehrere Monate trocken aufbewahrt worden, so ist dadurch die Erklärung sowohl für dieses Verhalten gegeben, als auch für die in allen Fällen, wo dieser Lupinenerde-Extrakt als Impfmaterial Verwendung fand, konstatierte Wirkungslosigkeit desselben.

Zur Herstellung der Reinkulturen von Knöllchenbakterien wurden die betreffenden Knöllchen durch Eintauchen in 0.1 % Sublimatlösung von oberflächlich anhaftenden Keimen befreit, nach dem Auswaschen in keimfreiem Wasser mit einem sterilem Messer durchschnitten und die mittelst einer Platinnadel entnommenen kleinen Mengen des Bakteroidengewebes teils im Wasser verteilt und nach dem Gelatine-Verfahren weiter behandelt, teils direkt zur Herstellung von Strichkulturen verwendet.

Anfangs benutzten wir nach den Anweisungen von Beyerinck nur jugendliche Knöllchen, erhielten jedoch in Übereinstimmung mit A. B. Frank's Angaben<sup>2</sup>) später ebenso gute Resultate bei Verwendung ausgewachsener Knöllchen.

Von denjenigen so entwickelten Kolonien, welche nach ihren äusseren Merkmalen, sowie nach dem Ergebnis der mikroskopischen Prüfung, als die Knöllchen erzeugenden Bakterien anzusprechen waren, wurde durch wiederholte Übertragungen reines Impfmaterial gewonnen. Von letzterem wurde eine kleine Menge in Wasser verteilt den Pflanzen beigefügt, wie oben für die Erdextrakte angegeben worden.

<sup>1)</sup> BEYERINCK, Botan. Ztg. 46. Jahrgg. (1888).

<sup>2)</sup> Landw. Jahrb. Bd. XIX (1890).

#### Erster Versuch.

Versuchspflanzen: Erbse, Robinia, Cytisus, Gleditschia.

Am 21. Mai wurden je 5 Keimpflänzchen in ein Gefäss eingesetzt. Jeder Versuchsreihe dienen 12 Gefässe <sup>1</sup>), geimpft mit:

Reihe	II.	Erdextrakt	von	Lupine	1
,,	III.	77	"	Erbse	am
"	I <u>V</u> .	"	"	Gleditschia	7. Juni
"	V.	"	"	Robinia	
"	VI.	"	"	Cytisus	
"	VII.	Reinkultur	,,	Erbsen-Knöll	chen-Bakterien ( am
"	VIII.	"	"	Robinia-Knö	llchen-Bakterien / 27. Juni
"	IX.	ungeimpft	•••		•
"	X.	ungeimpft,	gedi	ingt mit 0.978	g Calciumnitrat am 8. Juli
"	XI.	ungeimpft	•		
"	XII.		gedi	ingt mit 0.80	3g Ammoniumsulfat am 30. Juni.

## A. Pisum sativum (kleine Landerbse).

Gegen Mitte Juni begann bei vielen Pflanzen der Einfluss des Stickstoffmangels sichtbar zu werden. Ihre Blätter bleichen von unten auf ab; die oberen Blätter sind etwas kleiner, als die tieferstehenden, aber vollkommen grün. Die Internodien sind normal gestreckt; ein Teil hat jedoch das Längenwachstum des Hauptsprosses eingestellt, der Gipfel vertrocknet, dafür sind 1—4 grüne Seitensprosse entwickelt.

Am 27. Juni, 20 Tage nach der Impfung, wird zuerst eine günstige Wirkung des Erbsen-Erdextrakts sichtbar. Die betreffenden Pflanzen (R. III) erscheinen auffallend frisch grün, die jüngsten Blätter werden grösser.

Nach weiteren 3 Tagen (30. Juni) zeigen auch Gleditschiaund Cytisus-Erdextrakt entschieden eine günstige Wirkung gegenüber den nicht geimpften Pflanzen, und am 10. Juli (33 Tage nach der Impfung) sind auch 4 Pflanzen der mit Robinia-Erdextrakt geimpften Reihe aus dem Hungerstadium herausgetreten, während die fünfte noch in demselben beharrt.

Um diese Zeit werden die mit Erbsen-Extrakt behandelten Pflanzen von den Reihen IV und VI (Gleditschia- und Cytisus-Erdextrakt) überholt, und dieses Verhältnis bleibt bis zum Abschluss des Versuches bestehen.

So sehr sich sämtliche wirksam geimpfte Reihen vor den nicht geimpften durch grössere Massenbildung auszeichnen

<sup>1)</sup> Bezüglich der Reihe I. s. die Bemerkung S. 328.

(Tabelle I), ist doch ein abnormes Wachstum der Erbsen bis zuletzt zu konstatieren gewesen, indem die Gipfeltriebe nach und nach absterben und dafür immer von neuem aus den grün gebliebenen Stengeln Seitensprosse hervorbrechen.

In diesem Verhalten der Erbsen erblicken wir in erster Linie, aus oben berührten Gründen, eine ungünstige Wirkung des Torfzusatzes. Ob bei der mit Erbsen-Erdextrakt geimpften Reihe III, die am frühesten und intensivsten in beregter Weise gelitten hat, vielleicht eine Benachteiligung durch den in diesem Extrakt in grösserer Menge nachgewiesenen Bacillus fluorescens vorliegt, welchen schon Benachteiligung durch den in Knöllchen gefunden hat, behalten wir weiteren Versuchen vor.

Dass der Lupinen-Erdextrakt während der ganzen Vegetationszeit auf keine der 5 Erbsenpflanzen eine Wirkung geäussert hat, erklärt sich aus dem S. 331 mitgeteilten negativen bakteriologischen Befund. Auch ein zweiter, am 24. Juni erfolgter Zusatz von Extrakt frisch aufgenommener Lupinenerde blieb ohne Erfolg: in diesem Falle wahrscheinlich, weil die Impfung zu spät erfolgte.

In einer "zu spät" ausgeführten Impfung ist es auch wahrscheinlich begründet, dass die mit Reinkulturen von Erbsen- und Robinien-Knöllchenbakterien geimpften Erbsen der Reihen VII und VIII die Erscheinungen des Stickstoffhungers bis zum Abschluss des Versuches beibehielten (s. Tab. I). Bei Reihe VII kann diese Wirkungslosigkeit der Impfung auf eine andere Ursache kaum zurückgeführt werden, da anderweite Impfungen mit demselben Reinkultur-Material die Aktionsfähigkeit desselben auf das Bestimmteste dargethan haben.

Der Zusatz von salpetersaurem Kalk zu den stickstofffreien bis dahin sehr kümmerlichen Pflanzen der Reihe X (8. Juli) machte sich bereis am zweiten Tage durch kräftigeres Wachstum bemerklich; die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks (R. XII) war am dritten Tage nach erfolgtem Zusatz (30. Juni) zu erkennen. In der Folge sind namentlich die Pflanzen der Reihe XII energisch vorgeschritten und stehen schliesslich in ihrer Entwickelung den lediglich durch Impfung geförderten Reihen nahe.

Die Ernte der Erbsenpflanzen wurde am 2. Oktober vollzogen. Ihre Ergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt.

<sup>1)</sup> a. a. O.

Tabelle I.

Ernte-Ergebnisse des I. Versuchs mit Pisum sativum.

(1 Same wiegt getrocknet 170 mg und enthält 5.74 mg Stickstoff.)

eihe		Durchschn. Trockensubstanz einer Pflanze:			tungs- Pflanze	Stic	kstoff d	ler	Mehr oder weniger geerntet, als im Samen gegeben, an:		
Versuchsreihe	Impfung mit	Wurzel	Oberird. Organe	ganze Pflanze	Verdunstungs menge pro Pflan	Wurzel	Oberird. Organ.	Gesamt- Pflanze	Stickstoff	Trocken- substanz	
		mg	mg	mg	cem 1)	mg	mg	mg	mg	mg	
II III	Erbsen-Erdextrakt	—	_	237 1806	108 938	_	_	3.08 36.40	- 2.66 + 30.66	+ 67 + 636	
IV	Gleditschia - Erdex-		2000	0040	1010	10.00		00.00		1 0140	
v	trakt Robinia-Erdextrakt	430 662	2888	3318	1612	10.88	57.78 35.08	68.66 47.74		+3148 + 2188	
VI		597	1696 2739	2358 3336		12.66 13.74	49.66	63.40			
VII			2100	3330	1022	10.14	20.00	00.40	1.00	1 5100	
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	bakterien	149	664	813	241		\ ·	11.24	+ 5.50	+ 643	
VIII			552	020		l		miss-	1		
	bakterien	182	783	965	271	l —	_	miss- glückt	-	+ 795	
IX		132	311	433	273		-	5.41	- 0.33	+ 273	
X						1	:				
~~~	von Calciumnitrat		1682	2158		7.58	23.42	31.00			
XI		100	264	364	247	-	-	5.16	- 0.58	+ 194	
XII	von Ammonium-	070	0271	0040	1104			97 60	± 91 84	+ 2273	
	sulfat	272	2371	2643	1164	-	-	37.28	+ 31.54	T 2215	

Nach Massgabe der oberirdischen Entwickelung sind die Versuchsreihen in nachstehender absteigender Reihenfolge zu ordnen.

Reihe IV und VI (Gleditschia- bezw. Cytisus-Erdextrakt),

- " XII (schwefelsaures Ammoniak),
- " V (Robinia-Erdextrakt),
- " X (salpetersaurer Kalk),
  - , III (Erbsen-Erdextrakt).

In den übrigen Reihen hat keine einzige Pflanze die Merkmale des Hungerzustandes verloren. Fast sämtlich haben sie jedoch, trotz ihrer kümmerlichen Entwickelung, Blüten gebildet, einzelne auch kleine Früchte, während bei den oben erwähnten Reihen nur die gedüngten Reihen XII und X zur

<sup>1)</sup> Korrigierte Ziffern (s. S. 330).

Blüten- bezw. Knospenbildung gelangt sind, die geimpften überhaupt nicht.

Die übrigens bereits von Helleiegel und Wilfarth beobachtete Erscheinung, dass der vegetative Aufschwung, welcher durch Bakterienknöllchen hervorgerufen wird, die Blüten- und Fruchtbildung der Pflanzen verzögert, hat sich hier wie in sämtlichen folgenden Versuchen mit Erbsen bestätigt.

Genau in Übereinstimmung mit dem oberirdischen Verhalten der Pflanzen steht die Massenentwickelung der Wurzeln und deren Besitz an Wurzelknöllchen.

Sämtliche mit Erfolg geimpfte Pflanzen besitzen Knöllchen in grosser Anzahl. An der Wurzel einer Erbsenpflanze der Reihe IV wurden 4572 normale Knöllchen gezählt; dagegen sind die Wurzeln sämtlicher nicht zur Weiterentwickelung gelangten Pflanzen knöllchenfrei. In den mit Stickstoff gedüngten, nicht geimpften Reihen X und XII hat nur eine Pflanze (R. X) an 2 Würzelchen einzelne kleine Knöllchen, deren Entstehung auf eine zufällige Infektion zurückzuführen ist.

Die Knöllchen finden sich in allen Reihen fast ausschliesslich in den oberen Bodenschichten.

## B. Robinia Pseudacacia. Versuchsbehandlung s. Seite 332.

Anfang Juni entwickelt sich bei allen Pflänzchen das erste Fiederblättchen. Das Hungerstadium tritt Ende Juni ein, ca. 30 Tage nach dem Auflaufen der Pflanzen. Dasselbe ist nicht besonders charakteristisch: die Blätter sind blassgrün, unterseits rötlich oder mit rötlichen Punkten besetzt; Zuwachs findet kaum mehr statt.

Eine unverkennbare Einwirkung der Impfungen, zunächst durch Chlorophyll-Vermehrung in den jüngsten Blättern, erfolgt Mitte Juli.

Relativ am frühesten, bereits 20 Tage nach erfolgter Impfung (27. Juni bis 17. Juli), haben die Pflanzen der Reihe VIII, Reinkultur von Robinia-Knöllchenbakterien, zu ergrünen begonnen. Hierauf folgt in der Schnelligkeit der Wirkung der Robinia-Erdextrakt, der aber erst nach 30 Tagen (7. Juni bis 7. Juli) einen Erfolg wahrnehmen liess.

Etwas langsamer tritt eine Wirkung der anderen, forstlichem Boden entstammenden Extrakte ein, nämlich von Cytisus-

Erdextrakt am 40., bei Gleditschia-Erdextrakt, zunächst bei 3 Pflanzen, am 50. Tage.

Der Lupinen- und Erbsen-Erdextrakt, sowie die Reinkultur von Erbsenknöllchenbakterien sind bei der Robinia bis zum Abschluss des Versuches vollständig unwirksam geblieben (s. Tab. II und Tafel II, III und IV).

Die Stickstoffdüngung in Reihe X und XII verursachte bei den nicht geimpften Robinien, wie bei Erbsen, schon am 3. Tage nach erfolgtem Zusatz eine merkliche Besserung: wie aus den Photographien (Tafel III) ersichtlich ist, standen diese beiden Reihen lange Zeit hindurch (bis Mitte August) den lediglich durch Bakterien geförderten Reihen in der Entwickelung voran. Dies gelangt auch in der graphischen Darstellung der verdunsteten Wassermenge (Tafel II) deutlich zum Ausdruck. Aus der Tafel ist aber zu ersehen, dass gegen Ende August in beiden Reihen die Steilheit der Kurve abnimmt, während sie in den übrigen Reihen bis zur Ernte der Pflanzen in der einmal angenommenen Richtung beharrt. Diese interessante Thatsache steht genau mit den sonstigen Vegetationserscheinungen der Pflanzen in Übereinstimmung. Die bisher überlegenen Reihen X und XII haben offenbar bereits Mitte August den Kulminationspunkt ihrer erstjährigen Vegetation erreicht; ihre Wachstumsenergie nimmt von dieser Zeit an stetig ab. Auf einen etwaigen Stickstoffmangel kann dies nicht zurückgeführt werden, denn ein am 14. August erfolgter neuer Zusatz von 0.402 g Ammoniumsulfat bezw. 0.486 g Calciumnitrat hat nicht die geringste Änderung darin hervorzubringen vermocht.

Zur Zeit der Ernte (7. und 8. Oktober) haben die Pflanzen der mit schwefelsaurem Ammoniak und salpetersaurem Kalk gedüngten Reihen X und XII sämtlich die 5--9 unteren Blätter abgeworfen, die noch vorhandenen sind stark vergilbt. Dagegen ist bei keiner einzigen Pflanze der durch Impfung geförderten stickstofffreien Reihen ein derartiger Blattabwurf erfolgt, die Blätter sind vielmehr noch freudig grün und in voller Thätigkeit. Also auch hier eine wesentliche Förderung der vegetativen Thätigkeit durch die Impfung.

In den übrigen Reihen (II, III, VII, IX und XI) sind die 5-8 von den Pflanzen gebildeten Blättchen gänzlich vertrocknet und meist abgefallen.

Sämtliche Pflanzen wurden am Tage der Ernte genau gemessen mit folgendem Durchschnittsergebnis für je eine Pflanze.

Reihe	Impfung mit	Höhe mm	im Mittel mm	Blattlänge mm	Blatt- breite mm	Blatt	zahl im Mittel
III III IV V VI VIII IX X	Gleditschia-Erdextrakt Robinia-Erdextrakt Cytisus-Erdextrakt Erbsen-Knöllchenbakterien Robinia-Knöllchenbakterien Ungeimpft Ungeimpft, Zusatz von Calciumnitrat Ungeimpft	140—335 155—215 20— 35 155—245 20— 40 180—250 40— 70	(44) (188) (284) (177) (30) (219) (29) (210) (55)	85 175—260 140—245 160—235 ca. 85	45 445 75—180 60—80 60—95 40 70—105 60—75	6— 7 6— 7 10—15 12—18 11—15 6— 8 11—14 5—10 11—16 6— 8	(14.6) (13.2) (6.8) (13.2) (6.6) (14.0) (6.8)

Die geerntete Trockensubstanz ist in folgender Tabelle  $\Pi$  zusammengestellt.

Tabelle II.

Ernteergebnisse des Versuchs mit Robinia pseudacacia.
(1 Same wiegt getrocknet 19 mg und enthält 1.07 mg Stickstoff.)

eihe		Trocl	chschi kenzub er Pfla	stanz	stungs- o Pflanze	stoff in Pflanze	Mehr oder weniger geerntet, als im Samen gegeben, an:		
Versuchsreihe	Impfung mit	Wurzel	Oberird. Organe	ganze Pflanze	Verdunstungs- menge pro Pflan	Stick einer	Stick- stoff	Trocken- substanz	
		mg	mg	mg	ccm 1)	mg	mg	mg	
III III IV VII VIII IX X XI XII	Gleditschia-Erdextrakt Robinia-Erdextrakt Cytisus-Erdextrakt Erbsen-Knöllchenbakterien Robinia-Knöllchenbakterien Ungeimpft Ungeimpft, Zusatz von Calciumnitrat	 1643 1471 1145 84 1468  736 	1826 2248 1632 67 2040 — 1312 —	182 175 3469 3719 2777 151 3508 79 2048 218	101 134 975 1243 862 125 986 86 753 132	2.00 2.00 109.56 109.76 83.21 2.17 113.60 1.25 29.32 2.83 36.28	+0.93 +0.93 +108.49 +108.69 +82.14 +1.10 +112.53 +0.18 +28.25 +1.76 +35.21	+ 163 + 156 + 3450 + 3700 + 2758 + 132 + 3489 + 60 + 2029 + 199 + 2933	

<sup>1)</sup> Korrigierte Ziffern (s. S. 330). Versuchs-Stationen. XXXIX.

Von den zum Teil sehr starken Wurzeln der Robinien (Hauptwurzel bis 8.5 mm im Durchmesser) tragen die mit Erfolg geimpften Reihen sämtlich Wurzelknöllchen. An Zahl stehen dieselben hinter den Knöllchen der Erbse meist zurück, übertreffen diese dagegen an Grösse bedeutend (Tafel V u. VII). Ein solches Knöllchen aus Reihe IV (Gleditschia-Erdextrakt) hatte ein Frischgewicht von 356 mg und mehr als 1 cm Breitendurchmesser. Ihre Oberfläche ist runzelig, die Gestalt vom Stiele aus sich verbreiternd herzförmig.

Auch bei der Robinie ist der Sitz der Knöllchen fast ausschliesslich in den oberen Erdschichten.

Von den nicht oder wirkungslos geimpften Versuchsreihen erwiesen sich alle 5 Pflanzen der Reihe XI vollständig knöllchenfrei, während in den übrigen Reihen das eine oder andere Individuum mit allerdings an Zahl und Grösse meist unbedeutenden Knöllchen besetzt war (Taf. VI), und zwar:

Reibe		Knöllchen- frei		Mit Knöllchen		Zahl der Knöl			nöllchen	
Ш	Lupinen-Erdextrakt Erbsen-Erdextrakt Erbsen - Knöllchenbak-	3 Pfl 2	anzen "	23	Pflanzen "			6 6,	, 9 35,	7
ΙX		1 3	n 11	4 2	n n	je	4 <del></del> 6,	10, 35,	ga seh	nz kleine ır kleine
XII	Düngung mit salpeter- saurem Kalk Düngung mit schwefel-	2	n	3	n	:	11,	12,	7	darunter einige von
	saurem Ammoniak	2	n	3	n	ca.	50,	10,	10	normaler Grösse.

Bei den Reihen II, III und VII kann das Auftreten der Knöllchen nicht befremden, da sie doch, wenn auch oberirdisch erfolglos, geimpft waren, in den Reihen IX, X und XII ist jedoch die Erscheinung eher auffallend und zweifellos dem Umstande zuzuschreiben, dass bei aller Sorgfalt doch eine ungewollte Infektion dieser Wurzeln stattgefunden hat. Ob eine solche gänzlich zuverhindern ist, werden wir durch weitere Versuche festzustellen suchen.

Jedenfalls aber geht aus Obigem hervor, dass es zwar schwierig, aber recht wohl möglich ist, Robinia sich ohne Knöllchenbildung entwickeln zu lassen.

Die Robinien Frank's hatten seiner Angabe zufolge 1) sämtlich Wurzelknöllchen gebildet. Die Entwickelung der Pflanzen ergab ihm dem entsprechend keinen Unterschied zwischen den geimpften und den nicht geimpften Pflanzen. Sämtliche Versuchs-Robinien Frank's erfuhren eine Förderung durch die Knöllchen, jedoch sind die Ernteergebnisse Frank's in allen Fällen so gering, dass eine normale Vegetation offenbar nicht erreicht wurde. Während die geerntete Trockensubstanz bei den von Frank geimpften Robinien nur 1.108 g und das erzeugte Plus von Stickstoff 0.023 g pro Pflanze betrug, die nicht geimpften Kontrolpflanzen aber in ihren oberirdischen Teilen eben so günstig standen, wie die absichtlich infizierten, erzeugten unsere mit Erfolg geimpften Robinien im stickstofffreien Boden 2.777—3.719 g, die nicht geimpften 0.079—0.218 g Trockensubstanz. Die Impfung hat mithin das Trockenprodukt unserer Robinien um das 22 fache gesteigert, die Stickstoffmenge aber um das 105 fache (R. VIII). Bei Frank beträgt die Stickstoffvermehrung das 38 fache des Stickstoffs seiner wahrscheinlich recht kleinen Samen.

Auffallend ist die Thatsache unserer Versuche, dass das Auftreten von Wurzel-Knöllchen in allen den Reihen, welche nicht oder mit Erbsen-Bakterien geimpft wurden, eine Förderung des Wachstums gänzlich vermissen lässt. Die Reihe XI, welche keine Wurzelknöllchen besass, hat sogar das höchste Produkt an Trockensubstanz von allen diesen Pflanzen des stickstofffreien Bodens geliefert.

Dieselbe Erscheinung tritt bei den mit Stickstoff gedüngten Reihen X und XII ein. In einem und demselben Gefässe verhielten sich die reich mit grossen Knöllchen besetzten Individuen auch in ihrer Entwickelung den knöllchenfreien ebenso gleich, wie in der Massenbildung. Der Blattabwurf erfolgte in beiden Fällen gleichzeitig und früher, als wo die Vegetation ausschliesslich durch Bakterien gefördert wurde.

Es scheint durch dieses Verhalten die Ansicht Frank's, dass die Knöllchenbakterien in einem stickstoffhaltigen Boden ein für die Nährpflanze indifferentes Dasein führen, bestätigt zu werden.

Unter diesem Gesichtspunkte, der die Assimilation des Stickstoffs durch die Blätter zur Voraussetzung hat, wird auch

<sup>1)</sup> Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft 1890, S. 292.

das Verhalten der knöllchenbesitzenden Pflanzen der Reihen II, III, VII und IX dem Verständnis näher gerückt.

Wären diese Knöllchen schon zu einer Zeit entstanden, zu welcher die Blätter noch lebenskräftig waren, so würde das Verharren der Pflanzen im Zustande des Stickstoffhungers vollständig rätselhaft erscheinen. Gegen eine sehr spät erfolgte Infektion spricht aber, neben dem Aussehen mancher dieser Knöllchen, welche trotz ihrer verhältnismässigen Kleinheit doch vollständig ausgebildet sind und zur Erntezeit zum Teil schon die frische Färbung ihres Bakteroidengewebes verloren haben, noch ein von uns direkt ausgeführter Versuch. Am 2. September erhielt nämlich die bis dahin ungeimpfte Reihe XI einen Zusatz von Robinia-Knöllchenbakterien. Wie bei der Erbse ist eine Wirkung dieses verspäteten Zusatzes nicht eingetreten, und oben (S. 338) wurde bereits mitgeteilt, dass gerade in dieser Reihe keine der 5 Pflanzen Knöllchen erzeugt hat.

Es bleibt daher nur die schon von vornherein wahrscheinliche Annahme übrig, dass diese Knöllchen etwa im August sich gebildet haben, wo die in den Wurzeln vorhandenen Stoffe noch hinreichend waren, die Bakterien zur Vermehrung gelangen zu lassen, wo aber die bereits verbleichenden Blätter durch die Knöllchenbakterien nicht mehr zu erneuter Assimilation angeregt werden konnten.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Versuches mit Robinia zusammen, so finden wir wiederum gewisse Verwandtschaftsverhältnisse in der Wirkung der verschiedenen Erdextrakte bestätigt. Der Robinia-Erdextrakt, dessen Einfluss auf die Erbse am spätesten sich bemerkbar machte, hat auf Robinia 10 Tage früher als Cytisus-, 20 Tage früher als Gleditschia-Erdextrakt gewirkt. Der Erbsen-Erdextrakt aber, der die Erbsen am frühesten zum Wachstum anregte, vermochte die Robinia überhaupt nicht förderlich zu beeinflussen.

Für dieses bemerkenswerte Verhalten geben die beiden mit Reinkulturen geimpften Reihen VII und VIII die Erklärung. Während die Robinia-Knöllchenbakterien bereits 20 Tage nach der Impfung das Ergrünen der Pflanzen bedingten, haben die Erbsen-Knöllchenbakterien nicht den geringsten Einfluss auf die Entwickelung der Robinien ausgeübt.

Beiläufig dürfte darauf aufmerksam zu machen sein, dass die im stickstofffreien Boden lediglich unter dem förderlichen Einfluss der Impfung erwachsenen Robinien eine ganz wesentlich höhere Trockensubstanz und Stickstoffmenge enthalten, als die mit Stickstoff gedüngten Reihen X und XII. Das Verhältnis des N-Gehaltes ist ungefähr = 100:322. Die geimpften Pflanzen enthalten 3.088, die gedüngten 1.312~% N.

Die Impfung hat mithin eine stärkere vegetative Wirkung ausgeübt, als eine reichliche Düngung mit Ammoniak bezw. Salpetersäure.

## C. Cytisus Laburnum. Versuchsbehandlung s. Seite 332.

Die Entwickelung der jungen Pflänzchen ging in den ersten Wochen normal von statten. Gegen Ende Juni aber traten an denselben Erscheinungen auf, welche durch den Stickstoffhunger allein nicht bedingt sein konnten, im wesentlichen vielmehr der Wirkung des Torfes zugeschrieben werden mussten. Da ausserdem auf den wenig widerstandsfähigen Pflanzen Botrytis zu wuchern begann und infolgedessen einzelne derselben eingingen, so wurde am 12 August zur Ernte geschritten.

In der Zahl und Färbung der Blätter waren Unterschiede zwischen den einzelnen Reihen zu dieser Zeit wohl vorhanden, jedoch verhältnismässig sehr geringe, traten ausserdem auch an den Pflanzen einer und derselben Reihe hervor. Um so überraschender war das Ergebnis der nach der Ernte ausgeführten Durchmusterung der Wurzeln, insofern sich zeigte, dass bei einem Teile der Pflanzen doch eine Knöllchenbildung eingetreten war, und gerade diese es waren, deren jüngere Blätter ein frisches Grün besassen. Ausnahmslos knöllchenfrei erwiesen sich die Pflanzen der nicht geimpften Reihen sowohl im stickstoffhaltigen, als im stickstofffreien Boden, ferner die mit dem überall unwirksam gebliebenen Lupinen-Erdextrakt behandelte Reihe II (S. 331) und die beiden Reihen VII und VIII, welche einen wohl verspäteten Zusatz von Erbsen- und Robinia-Knöllchenbakterien (27. Juni) erhalten hatten.

Es ist demnach anzunehmen, dass die Gattung Cytisus nur langsamer auf die Impfung reagiert, als die anderen Versuchsgattungen, und dass bei längerer Fortsetzung des Versuches ein Aufschwung derselben infolge der Impfung wohl noch zu erwarten gewesen wäre.

#### D. Gleditschia triakanthos. Versuchsbehandlung s. Seite 332.

Bis Mitte Juli zeigte sich nicht der geringste Unterschied zwischen den einzelnen Reihen; charakteristische Symptome eines Hungerzustandes waren nicht wahrzunehmen. Die Pflanzen wuchsen nur sehr langsam zu. Die mit Stickstoff gedüngten Reihen X und XII begannen etwa 8 Tage nach der Düngung durch dunklere Färbung der Fiederblättchen aufzufallen, und von da an tritt ihre Überlegenheit gegenüber den stickstofffreien Reihen immer deutlicher hervor, wenn auch die Unterschiede nicht beträchtlich sind. Mitte August beträgt die Blattzahl bei ihnen 13—14 gegen 4—12 bei den stickstofffreien Reihen, welche letzteren, unterschiedslos ob geimpft oder nicht, anfangs September die Blätter abzuwerfen und an der Spitze zu vertrocknen beginnen.

Die gestaltliche Entwickelung der Gleditschie bei der Ernte (6. Oktober) war folgende: Die Blätter sind nur noch in Reihe X an allen fünf, in Reihe XII an zwei Pflanzen vollständig vorhanden, grün und gesund. In allen übrigen Reihen sind sämtliche Blätter abgefallen. In den stickstofffreien Reihen haben die Pflanzen eine durchschnittliche Höhe von 91 (68—117) mm erreicht und im Mittel 8.5 (4—14) Fiederblätter gebildet, während die beiden stickstoffgedüngten Reihen X und XII auf eine Höhe von 169.5 mm 8—21 (i. M. 16) Fiederblätter erzeugt haben.

Die Wurzeln sind gänzlich knöllchenfrei.

Über die geerntete Trockenmasse und Stickstoffmenge giebt die nachstehende Tabelle III Auskunft.

Darnach hat eine im stickstofffreien Boden erwachsene Gleditschia-Pflanze im Durchschnitt eine Trockensubstanz geliefert, welche das vierfache eines Samen ausmacht. Die in stickstoffhaltigem Boden erwachsenen Pflanzen sind zwar den übrigen etwas überlegen, jedoch werden die der Reihe XII von der stickstofffreien Reihe XI erreicht. Letztere verdankt diese verhältnismässig grosse Trockensubstanz nur einer stärkeren Wurzelmasse, nicht der der oberirdischen Organe.

Sehr bemerkenswert erscheint überhaupt der Umstand, dass die Förderung der Vegetation durch die Stickstoffdüngung sich nur in den oberirdischen Organen und zwar hauptsächlich infolge der Entwickelung von Seitensprossen bekundet, nicht in den Wurzeln. Die Pflanzen der stickstofffreien Reihen haben eine Wurzeltrockensubstanz von 537 mg pro Wurzel geliefert, die mit Stickstoff gedüngten 564 mg. Dagegen beträgt die oberirdische Trockensubstanz bei ersteren i. M. 249 mg, bei letzteren 466 mg, also nahezu die doppelte Menge. Bei den stickstofffreien Reihen ist das Verhältnis der Wurzeln zu den oberirdischen Organen = 100:46.5, bei den gedüngten = 100:90.

Tabelle III.

Ernteergebnisse des Versuchs mit Gleditschia triakanthos.
(1 Same wiegt getrocknet 194 mg und enthält 10.69 mg Stickstoff.)

Versuchsreihe	Impfung mit	Durchschnittl. Trockensubstanz einer Pflanze			rtoff in Pflanze	Mehr oder weniger geerntet, als im Samen gegeben, an:	
		Wurzel	Oberird.	ganze Pflanze	Stickstoff Feiner Pflan	Buck- stoff	Trocken- substanz
_		mg	mg	mg	mg.	1118	mg
П	Lupinen-Erdextrakt	561	285	846	11.08	+ 0.39	+652
Ш	Erbsen-Erdextrakt	481	200	681	8.50	<b>— 2.19</b>	+487
IV	Gleditschia-Erdextrakt	511	200	711	9.58	-1.11	+ 517
V	Robinia-Erdextrakt	672	291	963	-	_	+769
VI	Cytisus-Erdextrakt	460	199	659	_	_	+ 465
VII	Erbsen-Knöllchenbakterien	384	219	603		_	+409
VIII	Robinia-Knöllchenbakterien	<b>568</b>	316	884			+690
IX	Ungeimpft	486	197	683	_	_	+489
X	Ungeimpft, Zusatz von	i					
	Calciumnitrat	553	592	1145	80.61	+19.92	+951
XI	Ungeimpft	704	332	1036	10.45	- 0.24	+842
XII		i -				i	
	Ammoniumsulfat	575	441	1016	31.40	+ 20.71	+822

Es ist also unzweifelhaft, dass Gleditschia keine Knöllchen bildet (wie auch unsere Beobachtungen im Freien bestätigen) und infolgedessen durch Impfung keine Förderung erfährt. Ihre Wurzeln sind charakterisiert durch spitze, dickwandige, dunkelbraune Trichome, welche das Eindringen von Bakterien mindestens erschweren müssen. Allerdings gehört die Gattung Gleditschia der Gruppe der Caesalpineen an. Ob letztere Gruppe durchgehends sich in dieser Beziehung anders verhält, als die Papilionaceen, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten 1).

<sup>1)</sup> Dies Verhalten würde die Richtigkeit der von neueren Systematikern vorgenommene Trennung der Caesalpineen von den Papilionaceen, denen Endlicher sie als Tribus unterordnete, bestätigen.

Überblicken wir die Ergebnisse des vorstehenden ersten Versuches, so hat zunächst die Beziehung zwischen Wurzelknöllchen und Stickstoffassimilation der Leguminosen durch dieselben aufs neue eine Bestätigung erfahren. In sterilem, stickstofffreiem Boden ohne Impfung und bei Ausschluss einer zufälligen Infektion unterbleibt die Knöllchenbildung und infolgedessen ermangelt die Pflanze des normalen Wachstums. Ferner geht aus den Versuchen auf das Bestimmteste hervor, dass die Extrakte verschiedener Bodenarten die einzelnen Pflanzengattungen ganz verschieden beeinflussen, wie dies bereits von Hellbiegel 1) auf experimenteller Basis behauptet wird, und dass diese Verschiedenheit nicht, wie Frank 2) annimmt, lediglich auf einen mehr oder minder grossen Gehalt der Erden an Bakterien zurückgeführt werden kann.

Die Beobachtungen Hellbiegel's sind durch unsere Versuche dahin näher präcisiert worden, dass eine Papilionaceen-Gattung am günstigsten beeinflussst wird durch einen Extrakt von Erde, welche dem unmittelbaren Wurzelbereich derselben Gattung entnommen ist. Erbsen-Erdextrakt wirkt am frühesten auf Erbse, Robinia-Erdextrakt am frühesten und kräftigsten auf Robinia. Andererseits hat Robinia-Erdextrakt unter allen zur Verwendung gelangten Extrakten am spätesten auf Erbse eine Wirkung geäussert, und der Erbsen-Erdextrakt endlich vermochte trotz seines hohen Gehaltes an Knöllchen erzeugenden Bakterien die Robinien überhaupt nicht zum Wachstum zu veranlassen.

Dieses Verhalten muss unbedingt zu der Annahme führen, dass die in den verschiedenen Extrakten enthaltenen wirksamen Bakterien in irgend einer Beziehung von einander differieren. Fast zur Gewissheit wird diese Annahme durch das Ergebnis der Impfung von Robinia mit Reinkulturen von direkt aus den Knöllchen stammenden Robinia- und Erbsenbakterien. Es ist nicht zu übersehen, dass die Impfung mit Erdextrakten immer nur unbestimmte Resultate ergiebt, und nur die Impfung mit Reinkulturen zu bestimmten Schlüssen führen kann. Während die aus Robiniaknöllchen erzogenen Bakterien bereits nach 20 Tagen Ergrünen hervorriefen und ein Stickstoffplus von

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zeitschr. d. V. f. d. Rübenzucker-Industrie d. Deutsch. Reiches. Beilageheft Nov. 1888.

<sup>2)</sup> FRANK. Landw. Jahrb. 1890, Bd. XIX, S. 618.

112.53 mg pro Pflanze verursachen, geben die aus Erbsenknöllchen erzogenen, gleichwie der Erbsen-Erdextrakt, den Robinien nicht die geringste Anregung. Das Plus an Stickstoff beträgt hier nur 1.10 mg, d. i. nicht mehr, als in den ungeimpften stickstofffreien Reihen.

Zur absoluten Gewissheit fehlte indessen in den oben berichteten Versuchen noch ein wichtiges Glied, indem die bei Robinia zur Verwendung gelangte Reinkultur von Erbsen-Knöllchenbakterien auch bei der Erbse selbst die Wirkung versagte. Hatten wir nun auch die feste Überzeugung, dass bei der raschwüchsigeren Erbse die Impfung mit Reinkulturen nur deshalb ohne Einfluss geblieben war, weil sie zu spät erfolgte. so schien es doch geraten, durch anderweite Versuche diese Überzeugung experimentell zu begründen.

Infolge dieser Erwägung wurde ein zweiter Versuch begonnen, in welchen neben Erbse zugleich auch Lupine und Bohne mit eingezogen wurde, und bei welchem, um eine zuverlässigere Beweisführung zu ermöglichen, als sie die Anwendung von Erdextrakten gestattet, fast ausschliesslich reinkultivierte Bakterien zur Impfung benutzt wurden.

#### 3. Zweiter Versuch.

Die Versuchsbedingungen sind die gleichen, wie bei der ersten Reihe, nur wird dem Sande bloss die Hälfte des früheren Torfzusatzes beigemengt.

#### A. Pisum sativum.

Für diesen am 7. August 1890 begonnenen Versuch wurde eine frühreifende Sorte, Laxton's Prolific, verwendet.

Nachdem am 14. August die Pflänzchen das zweite Blatt entwickelt hatten, erfolgte der Zusatz von reinkultivierten Bakterien. Es erhielten:

Reihe I Erbsen-Knöllchenbakterien

- II Erbsen-Erdebakterien
  III Lupinen-Knöllchenbakterien
  IV Lupinen-Erdebakterien
  V Robinia-Knöllchenbakterien

- VI Robinia-Erdebakterien.

<sup>1)</sup> Diese Reinkultur erwies sich bei einer erst nach erfolgter Impfung möglichen eingehenden mikroskopischen Prüfung als eine den echten Knöllchen erzeugenden Bakterien zwar sehr ähnliche, aber doch nicht identische Form. Sie hat mit diesen nur im Aussehen ihrer Kolonien auf Gelatine Ahnlichkeit, vermochte jedoch selbst bei Lupine Knöllchen nicht zu erzeugen.

Vierzehn Tage nach der Impfung traten sämtliche Pflanzen in das Hungerstadium. Die Blätter sind bleichgrün, die unteren beginnen zu vertrocknen. Mittlere Höhe 250 mm.

Am 5. September, also 21 Tage nach der Impfung, beginnen die mit Erbsenbakterien geimpften Reihen I und II dunkler zu ergrünen. Bei Lupinen-Knöllchenbakterien erfolgt die Chlorophyllvermehrung erst am 10. September, also 5 Tage später. Die Robiniabakterien sind bis zum Abschluss des Versuchs vollständig unwirksam geblieben.

Die Ernte der Pflanzen wurde am 21. Oktober vorgenommen. Den Zustand der mit Knöllchenbakterien geimpften 3 Reihen zu dieser Zeit veranschaulicht Tafel VIII. Die mittlere Höhe der je 5 Pflanzen betrug:

Reihe	I	Erbsen-Knöllchenbakterien	1280	mm
77	П	Erbsen-Erdebakterien	1510	**
"	Ш	Lupinen-Knöllchenbakterien	1140	"
,,	IV	Lupinen-Erdebakterien	630	"
,	V	Robinia-Knöllchenbakterien	675	"
 m	VI	Robinia-Erdebakterien	595	"

Die Mehrzahl der Pflanzen hatte Blüten angesetzt, die jedoch in den Reihen I—III ohne Entwickelung von Früchten abfielen, während die sonst dürftigen Pflanzen der Reihen IV—VI je 1 Frucht mit 1 Samen gebildet hatten. Diese Erscheinung stimmt mit dem Verhalten der Erbsen in dem ersten Versuche überein.

Die Untersuchung der Wurzeln ergab: Die oberirdisch nicht geförderten Pflanzen der Reihen IV—VI sind gänzlich knöllchenfrei, während in den Reihen I—III ausnahmslos Knöllchen vorhanden sind.

Die mit Erbsenbakterien geimpften Pflanzen, Reihe I und II, tragen die Knöllchen an den Wurzeln der 2. Ordnung. Dieselben sind äusserst zahlreich, teils noch klein und rundlich, teils bis 2 mm lang, 0.8 mm breit. Das Bakteroidengewebe des vollständig entwickelten Knöllchens ist rosenrot, das Meristem an der Spitze desselben weiss. Bei den mit Lupinenknöllchenbakterien geimpften Pflanzen sitzen dagegen die Knöllchen hauptsächlich an den Zweigen der 3. Ordnung und zwar eigentümlich knäulförmig gedrängt und mit einander bisweilen auf eine Erstreckung von 0.5—1 cm verwachsen, so dass die Wurzel selbst wie verdickt erscheint. Diese Unterschiede zwischen der Impfung mit Lupinen- und Erbsen-Bakterien sind

in einem hier nicht näher beschriebenen Nebenversuch ganz in gleicher Weise aufgetreten, so dass ein Zufall ausgeschlossen ist.

Ohne Zweifel hängt die minder energische Wirkung der Lupinenbakterien auf die Erbse, wo sie erst an der 3. Wurzelordnung Knöllchenbildung veranlassten, mit der vergleichsweise dürftigeren Entwickelung der mit ihnen geimpften Erbsenpflanzen zusammen, welche in der Menge des verdunsteten Wassers (Tafel I) in der Erntemasse und dem Gewinn an Stickstoff (s. Tabelle IV) zum Ausdruck gelangt und aus den photographischen Tafeln VIII, IX und X ebenfalls klar ersichtlich ist.

Tabelle IV.

Ernteergebnisse des II. Versuches mit Pisum sativum.

(1 Same wiegt getrocknet 173 mg und enthält 10.67 mg Stickstoff.)

reihe	Impfung mit	Troc	rchsch kensul er Pfl	stanz	stungs- o Pfianze	stoff in Pflanze	Mehr weniger als im gegebe	geerntet, Samen	rzeugter entfallen ss Wasser
Versuchsreihe	reinkultivierten Bakterien aus	Wurzel	Oberird. Organ.	ganze Pflanze	Verduns menge pro	Stick	Stick- stoff	Trocken- substanz	auf 1 g er TrSbst.
		mg	mg	mg	com 1)	mg	mg	mg	ocm
II III IV V VI	Erbsenknöllchen Erbsenerde Lupinenknöllchen Lupinenerde Robiniaknöllchen Robiniaerde	245 256 184 158 135 94	1441 1551 878 314 311 293	1686 1807 1062 472 446 387	544 592 388 185 184 182	57.28 65.28 34.98 8.33 7.17 7.25	+ 46.61 + 54.61 + 24.31 - 2.34 - 3.50 - 3.42	+ 1518 + 1634 + 889 + 299 + 273 + 214	322.7 327.6 365.4 391.9 412.6 470.3

Der Hauptzweck dieses Versuches, die Wirksamkeit der Erbsen-Knöllchenbakterien darzuthun, wurde also vollständig erreicht, und es bedarf nach diesem Ergebnis kaum noch der Erwähnung, dass dieselben Bakterien, welche die Robinia nicht im geringsten beeinflusst hatten (S. 345), wie in dem vorliegenden, so auch in einem dritten in kleineren Töpfen vorgenommenen Nebenversuch ausnahmslos und rasch auf die Erbse einwirkten.

Die anderweiten Resultate dieses Versuches sind nicht minder von Interesse. Dieselbe aus Robiniaknöllchen gewonnene Reinkultur, welche bei Robinia schon nach 20 Tagen Knöllchenbildung hervorrief, blieb auf die Erbse ohne jede Wirkung.

<sup>1)</sup> Korrigierte Ziffern (s. S. 330).

Es kann sonach nicht mehr der geringste Zweifel darüber bestehen, dass die Erbsen- und Robiniabakterien in ihrer physiologischen Wirkung Unterschiede zeigen, die nur durch die Annahme, dass dieselben, wenn nicht verschiedene Arten oder Varietäten, so doch mindestens Rassen- oder Ernährungsmodifikationen repräsentieren, erklärt werden können.

Beyerinck 1) stellt diese beiden Formen nach dem morphologischen Verhalten zu zwei verschiedenen Varietätsgruppen. Auch wir haben gewisse Unterschiede zwischen denselben im Aussehen der Kolonien und bei der mikroskopischen Prüfung bisher regelmässig gefunden, nämlich die etwas hellere Farbe der durchscheinenden Kolonien aus Robinia-Knöllchen gegenüber der stearinartigen Beschaffenheit der Kolonien aus Erbsen-Knöllchenbakterien; ferner die grössere Neigung der ersteren zum Ausschwärmen, sowie zur Bildung längerer Fäden etc. Gleichwohl sind wir vorläufig nicht in der Lage, nachweisen zu können, dass diese Unterschiede thatsächlich konstant sind. da ähnliche, wenn auch schwächere, Verschiedenheiten auch zwischen den Kolonien einer und derselben Art bisweilen zu beobachten waren. Bei der immerhin grossen äusserlichen Ähnlichkeit der Knöllchenbakterien verschiedener Herkunft wird sich die Frage, ob die Unterschiede unter denselben mehr gradueller oder genereller Art sind, wohl nur durch vielfach wiederholte und modifizierte Versuche entscheiden lassen. Die Prüfung der physiologischen Wirkung dürfte fruchtbarer sein, als die Feststellung kleiner morphologischer Unterschiede.

## B. Lupinus luteus.

Die Nährstofflösung erhält, um eine vollständige Neutralisation herbeizuführen, folgende Zusammensetzung:

0.221 g Chlorkalium, 0.177 " Magnesiumsulfat, 0.182 " Monokaliumphosphat, 0.045 " Ferriphosphat, 0.091 " Kaliumcarbonat.

Am 9. Juli werden die Keimpflanzen eingesetzt. Am 13. Vegetationstage, nachdem sich in normaler Entwickelung

<sup>1)</sup> Botan. Zeitung 1888, No. 48.

# das 2. Blattpaar zu entfalten begonnen, werden folgende Zusätze gegeben:

Reihe I schwefelsaures Ammoniak, II Reinkultur von Lupinen-Knöllchenbakterien, " Lupinen-Erdebakterien (s. S. 345). Ш " IV Lupinen-Erdextrakt 1), " V Reinkultur von Erbsen-Knöllchenbakterien, VI " Gleditschia-Erdebakterien. " Robinia-Knöllchenbakterien, VII " VIII Robinia-Erdebakterien. III ,, ,, Robinia-Erdebakterien, IX Cytisus-Knöllchenbakterien <sup>2</sup>), X Reinkultur von Cytisus-Erdebakterien, " " XI ungeimpft.

Wesentliche oberirdische Unterschiede sind in den verschiedenen Versuchsreihen nicht aufgetreten.

Das Wachstum war überhaupt, aus unbekannten Ursachen, in diesem Versuche nur ein dürftiges.

Die Ernte erfolgte am 18. November. Das Ergebnis der Wurzel-Untersuchung steht mit den bei Erbse und Robinie gemachten Beobachtungen im Einklang. Nur die mit Bakterien von Lupine geimpften Pflanzen (R. II u. IV) haben Wurzelknöllchen gebildet. Man darf aus diesem Verhalten wohl nicht ohne weiteres den Schluss ziehen, dass die übrigen Bakterienformen überhaupt nicht imstande wären, bei Lupine Knöllchenbildung zu veranlassen, vielmehr scheint es nach den anderweit von uns gemachten Erfahrungen richtiger, anzunehmen, dass aus äusseren Gründen abnorm wachsende Pflanzen nur durch die best disponierten, in diesem Falle die Lupinenbakterien, zur Knöllchenbildung veranlasst werden <sup>8</sup>). In Reihe II hatten diese Knöllchen vollkommen normale Grösse und Ausbildung (bis 5 mm Durchmesser) erreicht; trotzdem zeigten die betreffenden Pflanzen in ihren oberirdischen Teilen kaum einen Unterschied gegen-

<sup>1)</sup> Hergestellt aus frisch entnommenem Boden.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Diese Impfung wurde, da es trotz mehrfacher Wiederholung nicht gelang, eine Reinkultur von Cytisus-Knöllchenbakterien zu gewinnen, in etwas anderer Weise vollzogen, indem jede Pflanze am Wurzelhals mit der Nadel leicht angestochen und in die Stichwunde direkt ein Teilstückchen eines zuvor äusserlich durch Sublimat sterilisierten Cytisus-Knöllchens gebracht wurde.

<sup>3)</sup> Ein Nebenversuch mit Erbsen in Wasserkultur hat nur an denjenigen stickstofffrei wachsenden Erbsen Wurzelknöllchen ergeben, welche mit Material von Erbsenpflanzen geimpft waren, nicht aber nach der Impfung mit Material von anderen Gattungen.

über den knöllchenfreien. Es kann dies nur auf die infolge der ungünstigen Bodenverhältnisse mangelhafte Thätigkeit der Blätter zurückgeführt werden. Was schon bei Robinia hervorgehoben wurde: dass die Knöllchen ohne Wirkung bleiben, wenn sie zu einer Zeit entstehen, wo die Blätter nicht mehr assimilationsfähig sind, findet sich also hier in gewisser Weise bestätigt.

#### C. Phaseolus vulgaris.

Dieser spät angesetzte Versuch hatte endlich den Zweck, die Anschauung Frank's 1), dass bei der Bohne eine Knöllchenbildung auch im sterilisierten Boden ohne Impfung eintrete, indem die Samen bereits Bakterien enthalten, und dass die Knöllchenbakterien hier lediglich eine parasitische Existenz führen, näher zu prüfen.

Das Einsetzen der Keimlinge (einer frühreifenden Bohnensorte) erfolgte am 21., die Impfung am 26.—27. August, nachdem das 1. Blattpaar vollständig entwickelt war. Es empfingen in 10 Versuchsreihen:

```
Reihe
         I Zusatz von salpetersaurem Kalk
                          Bohnen-Erdextrakt
         \mathbf{II}
                       ,,
        Ш
                           Reinkultur von Erbsen-Erdebakterien
                       "
        IV
                                        " Lupinen-Erdebakterien
  "
                                            Robinia-Erdebakterien
                       "
                               "
        \mathbf{v}\mathbf{I}
                                            Erbsen-Knöllchenbakterien
                       ,,
                                            Lupinen-Knöllchenbakterien
       \mathbf{v}\mathbf{n}
  "
      VIII
                                            Robinia-Knöllchenbakterien
        IX u. X ungeimpft.
```

Zur Zeit der Ernte (27. November) waren gänzlich frei von Wurzelknöllchen die Reihen I, IV, V, VII—X. Nur die mit Bohnen-Erdextrakt (II) sowie die mit Erbsen-Erdeund Knöllchenbakterien geimpften Reihen III und VI besassen zahlreiche Knöllchen, die in Reihe II und VI klein und rundlich, in Reihe III etwas grösser waren (bis zu 7 mm Dm.).

Die Anschauung, dass die Bohnenpflanze eine Ausnahmestellung unter den Papilionaceen einnehme, indem ihre Wurzeln auch im sterilisierten Boden ohne Impfung Knöllchen erzeugen, erweist sich hiernach als irrtümlich.

Wie aus den Abbildungen Frank's hervorgeht, hat derselbe nur sehr dürftig wachsende Bohnen-Pflanzen im Sandboden er-

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. 1890, Bd. XIX.

zogen. Für die Beobachtung, dass seine knöllchentragenden Bohnen nicht mehr Trockensubstanz produziert hatten, als die knöllchenfreien, ist daher wohl zweifellos dieselbe Ursache massgebend, welche wir für Lupine S. 349 beschrieben.

Tabelle V.

Ernteergebnisse des Versuchs mit Phaseolus vulgaris.
(1 Same wiegt getrocknet 369 mg und enthält 12.15 mg Stickstoff.)

reihe		Tro	rchsch ockens er Pfl	ubst.	off in flanze	Mehr oder wenigergeerniet, als im Samen gegeben, an:			
Versuchsreihe	Impfung mit	Wurzel	Oberird. Organ.	ganze Pflanze	Stickstoff in einer Pflanze	Stickstoff	Trocken- substanz		
		mg	mg	mg	mg	mg	mg		
I	Ungeimpft, stickstoff haltig Phaseolus-Erdextrakt	327 320	746 568	1073 888	17.66 16.07	+ 5.51 + 3.92	+ 704 + 519		
III	Reinkultur von Erbsen- Erdebakterien	<b>4</b> 01	818	1219	23.07	+ 10.92	+850		
IV V	Reinkultur von Lupinen- Erdebakterien Reinkultur von Robinia-	361	605	966	13.99	+ 1.84	+ 597		
VI	Erdebakterien Reinkultur von Erbsen-	327	716	1043	17.62	+ 5.47	+ 674		
VII	Knöllchenbakterien Reinkultur von Lupinen-	308	797	1105	18.41	+6.26	+ 736		
VIII	Knöllchenbakterien Reinkultur von Robinia-	357	602	959	14.12	+1.97	+590		
IX	Knöllchenbakterien Ungeimpft	308 309	578 593	886 902	 13.66	 + 1.51	+517 +533		
X	Ungeimpft	382	661	1043	15.24	+ 3.09	+674		

Aus Tabelle V ist zugleich ersichtlich, dass einzig die Reihe III (Erbsen-Erdebakterien), bei welcher sich vollkommen entwickelte Knöllchen finden, den übrigen an Trockensubstanz und Stickstoffgehalt überlegen ist. Diese Überlegenheit würde ohne Zweifel noch viel erheblicher geworden sein, wenn die Jahreszeit eine längere Dauer des Versuches erlaubt hätte, da der Zustand der anderen Pflanzen der Hoffnung auf weiteren Zuwachs nicht Raum gab.

Durch den Umstand, dass die Reinkultur von Erbsenbakterien (R. VI und besonders R. III) schneller wirkt, als Bohnen-Erdextrakt (R. II), wird die bereits bei Robinia beobachtete Überlegenheit in der Wirkungsgeschwindigkeit der Reinkulturen gegenüber Erdextrakten bestätigt.

In Reihe II und IV bieten die Knöllchen folgende eigenartige Erscheinung dar. Dieselben sitzen an dünnen Wurzelfasern der 3. Ordnung. Von den meisten Knöllchen entspringt eine Wurzel 4. Ordnung, die oft selbst wieder mit Knöllchen besetzt und um das mehrfache stärker ist, als die Tragwurzel des Knöllchens. Der Gefässbündelverlauf in diesen den Knöllchen aufsitzenden Wurzeln lehrt, dass letztere in der That aus den Knöllchen hervorgewachsen sind, nicht etwa diese an ihrer Basis tragen.

Die offenbar noch jungen Knöllchen zeigen ein normales nach allen Seiten scharf abgegrenztes Bakteroidengewebe. Dagegen enthält die aus Knöllchen entspringende Wurzel zwar Bakteroiden in grösserer Menge, als man sie sonst in den Wurzelzellen findet, doch können eigentliche Bakteroidenzellen in ihr nicht nachgewiesen werden. Wohl aber finden sich solche Zellen wieder in den Knöllchenanlagen, welche bisweilen in grösserer Zahl an diesen starken Wurzeln auftreten und möglicherweise durch Infektion von innen entstanden sind 1).

Auffallend ist der Reichtum der den Knöllchen entspringenden Wurzeln an Krystallen von oxalsaurem Kalk. Diese Krystalle sind namentlich an der Ursprungsstelle der Wurzel in grosser Zahl angehäuft: ein Vorkommen, welches beweist, dass sowohl in den Knöllchen, wo sie gleichfalls vorkommen, als in den von ihnen ausgehenden Wurzeln, lebhafte chemische Umsetzungen vor sich gehen, deren Produkte in diesem Falle nicht, wie gewöhnlich, den oberirdischen Organen, sondern abnormer Weise den Wurzeln zugeführt werden, deren auffallende Stärke ja eine ungewöhnliche Förderung bekundet.

Die Folgerungen, welche sich aus dieser Beobachtung ergeben, sind von ausserordentlichem Interesse. Unzweifelhaft spielen sich thatsächlich in den Knöllchen jene Vorgänge ab, welche zur Stickstoffbereicherung der Pflanzeu führen, und da von einer stattfindenden Resorption der Bakteroiden der basalen Knöllchen zu dieser Zeit nicht das Geringste wahrzunehmen ist, so können die den

<sup>1)</sup> Auch LAURENT (aus Ann. d. l'Institut Pasteur 1891 nach Cbl. f. Bakteriologie etc., Bd. IX No. 21) weist experimentell nach, dass das "Rhizobium" sich in der Längsrichtung der Wurzeln verbreitet und Knöllchenbildung an entfernteren Stellen der Wurzel veranlasst.

Wurzeln 4. Ordnung aus den Knöllchen zugeführten Stoffe nur Stoffwechselprodukte der Bakterien sein.

Die Frage, ob die Bakterien direkt den freien Stickstoff der Luft oder des Wassers aufnehmen und verarbeiten, oder ob ihnen das stickstoffhaltige Rohmaterial, wie es uns wahrscheinlicher erscheint, aus den Blättern zugeführt wird, wird hierdurch nicht berührt.

### 4. Weitere Versuche über die Wirkung von Bakterien verschiedener Herkunft auf eine Papilionaceen-Gattung.

Zur Herstellung absolut identischer Vegetationsbedingungen wurden am 28. Juni in je ein N-freies Versuchsgefäss 5 Pflanzen verschiedener Gattungen eingesetzt, nämlich je 1 Lupine, 1 Erbse, 1 Robinie, 1 Cytisus und 1 Gleditschia.

Nachdem die Pflänzchen angewurzelt waren und sich zu entwickeln begannen, erfolgte die Impfung mit Reinkulturen.

In die Nähe jeder Pflanze wurden wie oben 7 ccm aufgegossen, jedes Gefäss erhielt also 35 ccm, nur in Reihe IV erfolgte die Infektion durch Einstich in den Wurzelhals und zwar am 14. Juli, da erst zu dieser Zeit Impfmaterial von Lupinenknöllchen verfügbar war. Zur Impfung dienten Reinkulturen von:

Reihe I Bakterien aus (Gleditschia) Erde
" II " Erbsenknöllchen
" IV " Robinienknöllchen
" IV " Lupinenknöllchen
" V blieb ohne Zusatz.

Bis gegen Ende Juli verharrten die geimpften Pflänzchen vollständig gleich im Hungerstadium. Dann aber begann eine charakteristische Entwickelungsverschiedenheit, die um Mitte August dahin geführt hat, dass wiederum in jedem der 4 Gefässe diejenige Pflanze, welche mit den von der gleichnamigen Gattung gewonnenen Bakterien geimpft worden, mit Ausnahme natürlich von Gleditschia, im Wuchs die übrigen Gattungen übertrifft.

Im Vergleich zu der nicht geimpften Reihe V sind auch die knöllchenfreien Erbsen, Robinien und Lupinen sämtlich um ein weniges besser, wenngleich der Unterschied nicht im Verhältnis steht zu der Förderung, welche jede Gattung durch die Bakterien ihrer Art empfangen hat. Die Ernteergebnisse (vom 4. Oktober) sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

## F. NOBBE, E. SCHMID, L. HILTNER, E. HOTTER:

1) Davon 3 abgefallen. 2) Seitenspross. 2) Davon 4 abgefallen. 4) Davon 1 abgefallen. 5) Ein sehr grosses Knöllchen (8 mm Durchmesser) am Wurzelhals, 3 grosse Knöllchen an einer Wurzel. 8. Ordnung.	Reihe V. Nicht geimpft	Reihe IV. Lupinen-Knöllchen- bakterien	Reihe III. Robinia-Knöllchen- bakterien	Reihe II. Erbsen-Knöllchenbakterien	Reihe I. (Gleditschia) Erdebakterien	Impfung mit	
en. Knölle	240	960	930	1100 + 670°s)	970	β Höhe	
e e	9	18	19	5+26	23	Blattzahl	Er
<sup>9</sup> ) Seitenspross. en (8 mm Dur	0	29	0	<b>8</b> +~	0	davon grün	Erbse
pross. Durcl	0	0	0	in mässiger Grösse und Zahl	0	Knöilchen	
s,		146	170	50	95	Höhe	
) Dave	fast vei	6	114)	58) Pflanz	101)	Blattzahl	B
n 4 a	fast verktimmert	818	190	e fast v	106 45	<sup>B</sup> Grösstes Blatt	Robinia
<ol> <li>Davon 4 abgefallen.</li> <li>am Wurzelhals, 3</li> </ol>		grün	dunkel- normale grün Knöll- ohen	58) — — —	grün	Farbe	nia
n. 3 gro	0	8 sehr kleine	Grosse normale Knöll- ohen	0	einige kleine	Knöllchen	
86 .⇒ ⊠ D	100	270 Pfl			200	Höhe	_
avon nölleh	Pflanse gans von- kummert	Pflanze noch grün	190 1 1 0 Pfl. dem Absterben nahe	eingegangen	1	Blüten- quirle.	Lupine
1 ab <sub>i</sub> nen s	2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	65 KO	1 terben	neBur	0	Früchte	inе
<ul> <li>4) Davon 1 abgefallen.</li> <li>se Knöllchen an einer</li> </ul>	•	F 5	nahe		0	Knöllchen	
en. ner Wurzel	τ	Interschie	dslos, ohr	ne Knöllch	nen	und Gledischi	Cytisus

## 5, Versuch über die Verbreitungsfähigkeit der Wurzelbakterien im Boden.

Die Beobachtung, dass die Wurzelknöllchen in unseren Versuchen sich in der Regel nur in den obersten Erdschichten, etwa im oberen Drittel des Wurzelkörpers, vorfinden, selbst wenn der Wurzelkörper solche zu Tausenden enthält, scheint eine geringe spontane Verbreitungsfähigkeit der Bakterien anzudeuten. Durch die Bearbeitung, welche der Kulturboden erfährt, werden dieselben ohne Zweifel in grössere Tiefen befördert, während im vorliegenden Falle die Impfung nur von der Oberfläche des Bodens aus erfolgte.

Wir erklären uns hieraus zugleich die geringe Wirkung einer verspäteten Impfung, welche die infektionsfähigen jüngeren Wurzeln, da diese bereits in grösserer Bodentiefe sich entwickeln, nicht mehr zu erreichen vermochten.

Zur näheren Prüfung dieser Erscheinung sollte der folgende Versuch dienen.

Zwei Gefässe mit je 6 Erbsenpflanzen wurden am 18. Juli geimpft. 7 ccm des Extraktes von Erbsen-Knöllchenbakterien (Reinkultur) wurden direkt an den Wurzelhals einer der 6 Pflanzen mittelst einer Pipette angebracht. Beide Gefässe waren sterilisiert, das eine stickstofffrei, das zweite mit salpetersaurem Kalk versehen. Die Pflanzen des stickstofffreien Gefässes waren soeben in das Hungerstadium eingetreten. Nach einiger Zeit nahm die geimpfte Pflanze einen unverkennbaren Aufschwung, in dem gedüngten Boden (Gefäss No. 2) zugleich die Nachbarpflanze, doch weniger auffallend, als im ungedüngten Boden. Am 28. August war die Pflanze im Gefäss No. 1 1050 mm hoch, mit 23 Blättern, während die anderen 5 Pflanzen eine Höhe von 510—520 mm und 13—14 Blätter besassen (Tafel XI).

Hierdurch wird bestätigt, dass die spontane Verbreitungsfähigkeit der Bakterien im Boden eine verhältnismässig beschränkte ist. Wahrscheinlich werden viele von den Wurzelhaaren festgehalten. Da die Wurzeln benachbarter Pflanzen vielfach im Boden durcheinander laufen, ist die im 2. Topfe beobachtete Infektion einer benachbarten Pflanze nicht weiter auffallend.

Beiläufig wurde auch in diesem Versuche beobachtet, dass die durch Impfung zur Entwickelung gebrachten Erbsenpflanzen, wie im Versuche I (S. 335), entweder überhaupt nicht zur Blüte oder doch nicht zur Samenbildung gelangten, während die nicht geimpften, auch die mit Stickstoff gedüngten, sämtlich, trotz ihrer geringen Massenentwickelung, Blüten und eine allerdings sehr geringe Zahl — No. 2, 3 und 5 je einen, No. 4 und 6 je zwei — Samen gereift haben: eine anderweite Bestätigung dafür, dass die Wirkung der Bakterien in den Leguminosen vorzugsweise die vegetativen, auf Kosten der reproduktiven, Organe fördert, mithin ihre praktische Bedeutung ganz besonders für hülsenfrüchtige Futtergewächse massgebend ist.

## 6. Untersuchungen über die Bakteroiden und Schleimfäden.

Über die Art und Weise, in welcher die Infektion der Wurzeln erfolgt, und über die Entstehung der Bakteroiden konnten wir umfassende Versuche bisher noch nicht ausführen. Verschiedene gelegentlich gemachte Beobachtungen möchten wir aber schon an dieser Stelle anführen, da sie geeignet sind, einen Beitrag zur Frage über die Natur der Infektionsfäden und der Bakterioden zu liefern.

Bei der Erbse treten die Fäden in den Wurzelhaaren und im Bakteriodengewebe besonders nach Färbungen mit Gentianaviolett sehr scharf hervor. Die in den Fäden der Haare stets vorhandenen Bakterien sind dunkel, die umgebende Hülle bedeutend heller, aber ebenfalls deutlich gefärbt. Von der Anheftungsstelle der Fäden an der Spitze des Wurzelhaares an sind die Bakterien, die sich als kurze Stäbchen darstellen, sehr regelmässig gelagert und bilden 2—3 neben einander herlaufende Reihen. Im weiteren Verlauf der Fäden verliert sich diese Regelmässigkeit allmählich, doch sind die einzelnen Stäbchen stets in der Richtung des Fadens gestellt.

Nicht selten findet man im Innern der Knöllchen Fäden, welche keine Bakterien mehr enthalten, durch das Tinktionsmittel nur gelb gefärbt werden, aber eine deutlich tiefblau sich färbende, nicht scharf abgesetzte, membranartige Hautschicht besitzen. Dieselbe scheint sich demnach erst in älteren Fäden auszubilden.

Da bekanntlich bei der Lupine solche Fäden gar nicht oder nur sehr selten (Frank) vorkommen, so war es von besonderem Interesse zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung jene Erbsen verhalten, deren Knöllchen durch Lupinenbakterien erzeugt worden waren (Pisum, 2. Versuch, R. III).

Es fanden sich in den Wurzelhaaren der betreffenden Pflanzen Infektionsfäden ebenso zahlreich, als sie sonst bei Erbse auftreten, auch die Bakteroiden zeigten die bekannte für Erbse charakteristische gabelige Verzweigung.

Daraus geht hervor, dass die Bildung von Fäden und die Gestalt der Bakteroiden nicht von der Bakterienform, sondern von der Pflanzenart, welche von dieser infiziert wird, abhängig ist. Die Ansicht Frank's, nach welcher die Grundsubstanz sowohl der Fäden als der Bakteroiden nicht Produkte der Bakterien, sondern des Zellplasmas sind, scheint nach diesem Ergebnisse zutreffend zu sein. Wir haben jedoch in unseren Reinkulturen, namentlich bei Lupinusbakterien, selbst nach mehrfachen Übertragungen, Gebilde oft in grosser Anzahl gefunden, welche durch ihre Grösse und durch ihre charakteristische Gestalt unzweifelhaft als echte Bakteroiden angesprochen werden Selbst gabelige Verzweigungen waren bei diesen mussten. ausserhalb der Pflanzen und unabhängig von denselben entstandenen Bakteroiden nicht allzu selten. Der Anschauung Prazmowski's, dass die Bakteroiden aus den Bakterien selbst hervorgehen, müssen wir demnach schon aus diesem Grunde vollständig beipflichten.

Dieser scheinbare Widerspruch in unsern beiden Befunden dürfte vielleicht geeignet sein, dem schroffen Gegensatz zwischen den Ansichten Frank's und Prazmowski's gegenüber eine vermittelnde Lösung der Frage zu geben.

Was zunächst die "Infektionsfäden" betrifft, so ist eine Beobachtung von Wichtigkeit, die wir bei Robinia machten. Bei der Untersuchung infizierter Wurzeln dieser Pflanze liessen sich Fäden in den äusseren Gewebspartien der Knöllchen ziemlich oft nachweisen, in den Wurzelhaaren selbst aber wurden eigentliche Infektionsfäden nicht gefunden. Unsere diesbezüglichen Beobachtungen sind indessen nicht ausreichend, um die Frage, ob derartige Fäden überhaupt bei Robinia in den Wurzelhaaren fehlen, bestimmt entscheiden zu können. Dagegen wurden in einigen Wurzelhaaren von deren Spitze bis zur Basis herablaufend 2—3 dicht neben einander liegende Bakterienreihen beobachtet, die in ihrer Gesamtheit vollständig den in den Infektionsfäden der Erbse eingeschlossenen Bakterienreihen glichen, aber der plasmatischen Umhüllung entbehrten. Man kann daraus wohl schliessen, dass diese Umhüllung, die eigent-

liche Fadenmasse, bei der Erbse erst um die vordringenden Bakterien sich bildet, also ein zwar aus dem Plasma des Haares hervorgehendes, aber erst auf Anregung der Bakterien entstehendes Produkt ist. Die der Bezeichnung dieser Fäden als "Fangapparate" für die Bakterien zu Grunde liegende Anschauung Frank's können wir hiernach nicht teilen.

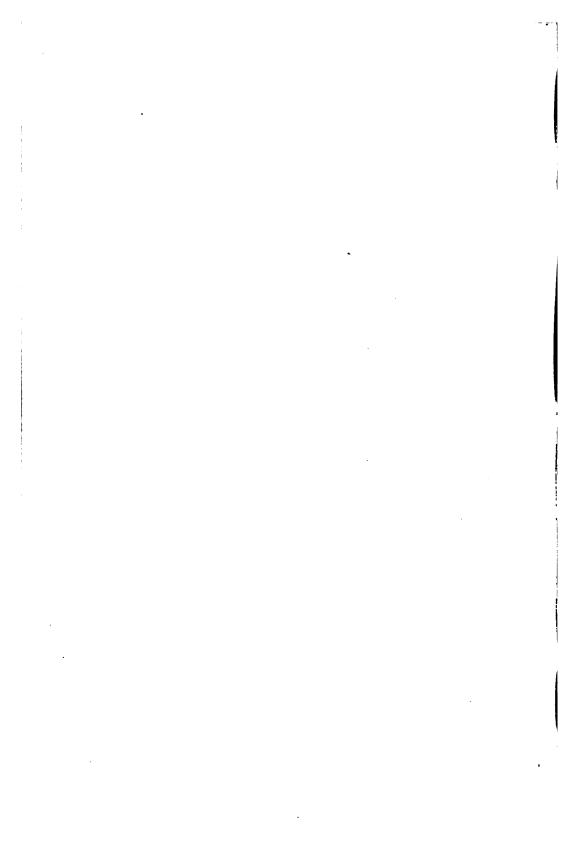
Wäre dieselbe zutreffend, so müssten die Fäden schon vor dem Eindringen der Bakterien angelegt sein, zum mindesten müsste man junge Fadenanlagen finden, welche noch keine Bakterien enthalten. Thatsächlich treten dieselben aber nur in den Wurzelhaaren geimpfter Pflanzen auf und durch Färbungen überzeugt man sich leicht, dass sie immer Bakterien enthalten. Durch letzteren, bisher nicht genügend beachteten oder übersehenen Umstand ist es vollständig ausgeschlossen, dass die Fäden Plasmodien oder Pilzhyphen darstellen (WARD und neuerdings LAURENT). 1)

Die Bakteroiden der Erbse, auf deren genaue Untersuchung Frank sich beschränkte, sind allerdings viel grösser, als ein Bakterienstäbchen, und auch uns scheint es unwahrscheinlich, dass sie lediglich durch Verzweigung einzelner Stäbchen entständen. Dagegen finden wir die Gabeläste der Bakteroiden in ihren Grössenverhältnissen ziemlich übereinstimmend mit den Bakterien; mindestens bei denjenigen Asten, welche sich mit Gentianaviolett gleichmässig tiefblau färben. Die Bakteroiden ausgewachsener Knöllchen zeigen allerdings nach vorgenommener Färbung meist kein homogenes Aussehen. Von einer ganz hell gefärbten Grundmasse heben sich dunklere Partien von wechselnder Grösse und Form deutlich ab. Grundmasse ist nach Frank aus dem Protoplosma der Pflanze hervorgegangen, die dunkleren Partien aber müssten der Anschauung desselben Forschers zufolge die darin eingebetteten Bakterien darstellen. Wir haben jedoch in unseren Reinkulturen oft in grösserer Menge etwas angeschwollen erscheinende Stäbchen gefunden, die genau dieselbe Struktur zeigen, wie ein Gabelast, und betrachten daher die einzelnen Astchen der Bakteroiden als direkt aus den Bakterien hervorgegangen und halten die dunkler sich färbenden Partien für dichtere Plasmaansammlungen. In einem gewissen Entwicklungstadium der

<sup>1)</sup> a. a. O.

Bakteroiden allerdings tritt in jedem der jetzt etwas angeschwollenen Äste an Stelle dieser meist punktförmigen Plasmansammlungen ein schärfer konturiertes Gebilde hervor, das, während erstere nur nach Färbung deutlich sichtbar sind, schon ohne eine solche gut wahrgenommen werden kann, indem es ein ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Es charakterisiert sich dadurch als ein sporenartiger Körper, und da, wie schon erwähnt, jeder Gabelast mindestens einen solchen enthält, so stellt das ausgebildete Bakteroid nicht ein verzweigtes Bakteriumindividuum, sondern einen kleinen zoogloeaartigen Verband dar.

Die Bakteroiden ganz alter Knöllchen endlich sind von Einschlüssen frei, sie stellen nur mehr die nach dem Austritt der endogen in ihnen entstandenen Bakterien zurückbleibenden. leeren Hüllen dar, welche alle Stadien der Auflösung zeigen. Mit Gentianaviolett färbt sich nur eine unregelmässige Hautschicht noch blau, die eigentliche Masse aber erscheint gelblich. Dadurch wird nicht nur unsere Ansicht über ihren morphologischen Wert bestätigt, es ergiebt sich aus dieser Beobachtung auch, dass die sich auflösenden Bakteroiden nur mehr wenig Eiweiss enthalten, für die Stickstoffbereicherung der Leguminosen also kaum erheblich in Frage kommen. Dies geht auch schon daraus hervor, dass die Wirksamkeit der Knöllchen schon lange vor dieser Auflösung sich bemerkbar macht. Was nach der S. 352 mitgeteilten Beobachtung bei Phaseolus für jenen speziellen Fall galt, dass in der Hauptsache nicht durch die Resorption der Bakterien, sondern vielmehr durch deren Stoffwechselprodukte die Förderung der Leguminosen veranlasst wird, glauben wir nach diesem Befund als allgemein gültig aussprechen zu dürfen.



Mitteilungen aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des K. Japanischen land- und forstwirtschaftlichen Instituts zu Tokio (Komaba).

#### XVII. Düngungs-Versuche mit Reis.

Von

Dr. O. KELLNER (Ref.), Y. KOZAI, Y. MORI u. M. NAGAOKA.

Die in Nachstehendem zu beschreibenden Versuche sind unternommen worden, um das Nährstoffbedürfnis des Sumpfreises festzustellen, und bieten insofern etwas allgemeineres Interesse, als der Einfluss der Düngung auf die Zusammensetzung der Ernteprodukte und die Ausnutzung des Düngers durch diese unter so eigentümlichen Verhältnissen des Bodens gedeihende Kulturpflanze ebenfalls untersucht worden sind.

Die Versuche wurden nach den von P. Wagner mit so ausgezeichneten Erfolgen angewandten Grundsätzen ausgeführt. Von der Anwendung der sonst handlichen Methode der Topfkultur dieses Forschers, gegen welche bereits von H. von Liebig, G. Marek, F. Wohltmann u. A. Einwendungen erhoben worden sind, haben auch wir sowohl in diesen, wie in Versuchen auftrockenem Lande, gänzlich Abstand genommen. Es lag nämlich in unserer Absicht, zuvörderst eine Grundlage zu gewinnen für spätere Versuche, in denen die Wirkung verschiedener Stickstoff- und Phosphorsäure-Dünger auf die Reispflanze ermittelt werden sollte, und für letzteren Zweck scheint uns die Topfkultur unter unseren und vielleicht auch manchen anderen Verhältnissen nicht wohl anwendbar zu sein. Infolge des heissen Sommers treten in kleinen Gefässen erheblich höhere

Temperaturen auf, als im Boden der Felder 1); hierdurch wird nicht bloss das Wachstum der Pflanzen in abnormer Weise beeinflusst, sondern es werden auch die Zersetzungsvorgänge im Boden so beträchtlich gesteigert, dass sich das Verhältnis der Wirkungswerte verschieden löslicher Düngemittel verschieben und im einzelnen von dem in der Praxis erreichbaren Optimum allzuweit entfernen muss. An und für sich aufnehmbare Formen der Nährstoffe, wie Nitrate und wasserlösliche Phosphate, können ja infolge gesteigerter Bodenthätigkeit eine weitere Aufschliessung nicht erfahren, wogegen die Aufnehmbarkeit anderer, den Wurzeln sonst unzugänglicher Düngemittel hierdurch gewiss erheblich gesteigert werden kann<sup>2</sup>). Auch die wichtige Frage der Nachwirkung der verschiedenen Formen der Stickstoff- und Phosphat-Dünger lässt sich bei Anwendung kleiner, der Erwärmung ausgesetzter und mit einer übermässigen Zahl von Pflanzen bestellter Gefasse nicht entscheiden; denn wenn, wie Wagner fand, die lösliche Phoshorsäure (im Superphosphat) durch die zuerst folgende Pflanze zu 63 % in den Töpfen, im freien Felde aber nur zu 27 % von den zwei ersten Kulturen ausgenutzt wird 8), so bleibt für die fernere Nachwirkung im ersteren Falle ein viel geringerer Spielraum, als in letzterem. Ferner lässt sich die Einrichtung der Gefässe kaum so gestalten, dass die Versickerung der in der Bodenflüssigkeit löslichen Nährstoffe den natürlichen Verhältnissen des Ackerbodens entspricht. - Versuche, deren Ergebnisse für die landwirtschaftliche Praxis bestimmt sind und allgemeine Bedeutung beanspruchen, sollte man nicht das mit allerhand künstlichen Einrichtungen erreichbare Maximum, sondern das unter natürlichen Verhältnissen zu erstrebende Optimum der Wirkung der einzelnen Produktionsfaktoren zu ermitteln suchen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bei Vegetationsversuchen in wässerigen Lösungen beobachteten wir Temperaturen bis zu 46°C. in Gefässen von 3 Liter Inhalt, obwohl letztere von einem Cylinder aus starkem Papier umgeben und in einem geräumigen hölzernen Kasten so aufgestellt waren, dass nur die Pflanzen direkte Bestrahlung erhielten.

<sup>2)</sup> Mit Bezug auf diesen Punkt hat WAGNER durch vergleichende Versuche mit verschiedenen Phosphaten in Töpfen und in offenen im Felde eingesenkten Cylindern für die Verhältnisse in Darmstadt nachgewiesen, dass der relative Wirkungswert verschiedener Formen der Phosphorsäure in beiden Fällen für die erste resp. die zwei ersten Kulturen gleich war (WAGNER, Thomasschlacke, 1888, S. 91).

3) Ebendaselbst, S. 90.

Aus diesen Gründen haben wir uns der von Wagner zeitweilig oder für besondere Zwecke in Anwendung gebrachten, seitlich abgeschlossenen kleinen Parzellen bedient. Hölzerne. von starken Brettern dicht zusammengefügte Rahmen, je eine Oberfläche von nahezu einem Quadrat-Meter umfassend, wurden 50 cm tief in den in einen Brei verwandelten, sorgfältig gemischten Boden einer seit zwei Jahren nicht bestellten Abteilung des Reisfeldes der hiesigen Wirtschaft eingesenkt und jeder einzelne auf der Nordseite mit einer ca. 50 l fassenden Tonne besetzt, aus welcher jede der kleinen Parzellen gesondert bewässert werden konnte.

Der Boden des Versuchsfeldes besteht aus vulkanischer Asche, die in einer Schicht von mehreren Metern Mächtigkeit auf Alluvialsanden aufgelagert ist. Derselbe ist reich an Humus, Eisenverbindungen und leicht zersetzbaren Silikaten, arm an Kalk, besitzt ein hohes Absorptionsvermögen für Ammoniak und Phosphorsäure und charakterisiert sich als ein Lehmboden, der auffälliger Weise aber nur sehr wenig Thon (wasserhaltiges Thonerdesilikat) enthält und wegen seines Humusreichtums nur geringe Plastizität besitzt. Mit gebranntem Kalk in bestimmten Verhältnissen gemischt erhärtet derselbe unter Wasser zu einer Masse, welche indessen die Festigkeit des künstlichen Cementes bei weitem nicht erreicht und an der Luft wieder zerfällt. Eine partielle Analyse des Versuchsbodens (Krume) ergab folgenden Gehalt an pflanzlichen Nährstoffen in der lufttrockenen Substanz 1):

Stickstoff	0.608 %
Phosphorsäure	0.448 "
Kali -	0.232 "
Kalk	0.248

Zur Bewässerung diente ein Quellwasser von grosser Reinheit und so geringem Gehalt an pflanzlichen Nährstoffen, dass es eine merkliche düngende Wirkung nicht ausüben konnte.

Nach früheren Analysen sind in 100 l vorhanden:

Trockenrückstand	4.500	g
Chloralkalien	1.103	
Kalk	0.182	"
Salpetersäure	0.887	,,
Ammoniak	0.063	,,

<sup>1)</sup> Eine vollständige Analyse des in Rede stehenden Bodens findet sich in dieser Zeitschrift, Bd. XXX, S. 1.

Als Düngemittel wurden benutzt: schwefelsaures Ammoniak, phosphorsaures Natron (Na<sub>2</sub> H P O<sub>4</sub> + 12 H<sub>2</sub> O), kohlensaures Kali und gelöschter Kalk. Ende März wurde der Kalk mit dem Boden gemischt, am 22. Juni wurde zunächst das kohlensaure Kali, darauf das Phosphat den Parzellen einverleibt und vier Tage später mit dem Ammoniaksalz gedüngt. Ein Verlust an Nährstoffen durch die erst nach dem Verpflanzen eingeleitete Bewässerung war nicht zu befürchten, da einerseits der Versuchsboden sehr stark absorbiert, und andererseits nach vorherigen ausführlichen Versuchen ¹) in unserem Reisboden Salpeterbildung nicht stattfindet. Hierüber wird auch die weiter unten zu beschreibende Ausnützung der Düngemittel nähere Auskunft geben.

Die von uns benutzten Pflanzen waren, wie in unserer Nachbarschaft üblich, in Saatbeeten gezogen worden und hatten, als sie am 29. Juni verpflanzt wurden, eine Höhe von etwa Jede der kleinen Parzellen erhielt 16 Bündel von ie 15 Pflanzen, im ganzen also 240 Pflanzen. Die Varietät stammte aus dem Süden Japans und hatte sich bei mehrjährigem Anbau als eine Sorte von mittlerer Vegetationszeit bewährt, produziert aber verhältnismässig kleine Körner. Unmittelbar nach dem Verpflanzen begann die Bewässerung und wurde bis Mitte September fortgesetzt. Im übrigen war die Behandlung der Versuchspflanzen ganz dieselbe, wie in unserer Nachbarschaft üblich ist 2). Bis Ende August war das Wetter der Entwickelung des Reises nicht ungünstig; alsdann folgten aber regnerisch kühle Tage, welche der Befruchtung der blühenden Pflanzen keinen Vorschub leisteten, und in der Nacht vom 11.—12. September raste ein furchtbarer Wirbelsturm über das Land und brachte auch unseren Versuchen grossen Schaden, Obgleich nur wenige Halme gebrochen wurden, vertrockneten doch viele Rispen. Letztere wurden einige Wochen später abgeschnitten und gesammelt, um uns eine Korrektur für die Verminderung der Körnererträge durch den Sturm zu ermöglichen. — Am 6. und 7. November wurde der Reis geschnitten. Nachdem die Erntemasse genügend lufttrocken geworden war, wurde das Gewicht des Strohes, der vollen und tauben Körner, die Zahl der Halme und das Gewicht von je 1000 vollen und tauben

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Dieselben sind noch nicht veröffentlicht. Einen Bericht über einige vorläufige Versuche s. diese Zeitschrift, Bd. XXX, S. 39.

<sup>2)</sup> Siehe hierüber diese Zeitschrift, Bd. XXX, S. 19.

Körnern bestimmt. Je 100 g der vollen Körner wurden auf einer kleinen Maschine enthülst und das prozentische Verhältnis zwischen Korn und Hülsen ermittelt. Später wurden partielle Analysen der Ernteprodukte ausgeführt.

In der ersten der fünf Versuchsreihen, welche hier besprochen werden sollen, befanden sich sechs ungedüngte Parzellen, auf denen es nur zu einer recht kümmerlichen Entwickelung kam. Nach dem Verpflanzen wurden die Pflanzen gelblich, nahmen mit der Zeit aber wieder ihre dunklere Färbung an. Verglichen mit den übrigen Parzellen waren sie stark von Rost befallen. - Je drei Parzellen hatten reichliche Gaben von Stickstoff und Kali, aber keine Phosphorsäure erhalten; ihre Entwickelung unterschied sich durch Nichts von den Pflanzen, welche keine Düngung erhalten hatten. Andere drei Parzellen waren mit viel Phosphorsäure und Kali, aber nicht mit Stickstoff. gedüngt worden und zeigten, so lange der Stickstoffvorrat des Bodens ausreichte, einen üppigen Bestand; schon nach ca. vier Wochen trat aber eine Änderung ein, die Pflanzen verloren ihre tiefgrüne Farbe und reiften etwa zehn Tage früher, als in allen jenen Versuchen, in welchen reichliche Mengen von Stickstoff gegeben worden waren. Auf drei weiteren Parzellen wnrde kein Kali, aber viel Stickstoff und Phosphorsäure gegeben, indessen schien hier ein Mangel an Kali nicht eingetreten zu (Im Folgenden soll die Düngung der letztgenannten neun Parzellen der Kürze wegen als "ohne Phosphorsäure", "ohne Stickstoff" und "ohne Kali" bezeichnet werden).

In der zweiten Versuchsreihe sollte die Menge Stickstoff ermittelt werden, welche der Reis unter unseren Verhältnissen zu seiner Entwickelung bedarf. Unter den achtzehn hierher gehörigen Parzellen erhielten immer je drei die gleiche Stickstoffmenge, nämlich 5, 7.5, 10, 12.5, 15 und 17.5 kg auf  $\frac{1}{10}$  ha, wozu noch in allen Fällen 25 kg Phosphorsäure und 20 kg Kali kamen. Die mit 5, 7.5 und 10 kg Stickstoff gedüngten Pflanzen reiften früher, als die übrigen, im Verhältnis der aufgebrachten Stickstoffmengen.

Die dritte Versuchsreihe bezweckte, den Bedarf des Reises an Phosphorsäure festzustellen. Sämtliche Parzellen erhielten 15 kg Stickstoff und 20 kg Kali und immer je drei die folgenden Mengen Phosphorsäure: 5, 10, 15, 20, 25 und 30 kg auf 1/10 ha. Nach der Entwickelung der Pflanzen zu schliessen, war mit 15 kg dem Bedarf an diesem Nährstoff Genüge gethan. In allen Fällen, in denen Phosphorsäure angewandt war, schien die Verpflanzung die weitere Entwickelung der Pflanzen am wenigsten zu stören. Ein Einfluss auf die Reifezeit liess sich auch bei den stärksten Phosphorsäuregaben nicht wahrnehmen, da die reichliche Zufuhr von Stickstoff wohl vorherrschenden Einfluss besass.

In der vierten Versuchsreihe wurde die Wirkung des Kali ermittelt und pro <sup>1</sup>/<sub>10</sub> ha ausser 15 kg Stickstoff und 25 kg Phosphorsäure folgende Mengen dieses Nährstoffes angewandt: 5, 10, 15, 20 und 25 kg; doch war ein Einfluss dieser verschiedenen Gaben für das Auge weder zu Anfang noch gegen das Ende des Wachstums bemerkbar.

Auch in der fünften Versuchsreihe, in welcher festgestellt werden sollte, ob der geringe Kalkgehalt unseres Bodens für eine reiche Ernte genügte, liess die Kalkdüngung (20 und 40 kg gelöschter Kalk nebst 15 kg Stickstoff, 25 kg Phosphorsäure und 20 kg Kali pro <sup>1</sup>/<sub>10</sub> ha) eine augenfällige Wirkung nicht erkennen.

Eine Zusammenstellung der Ernteergebnisse der einzelnen Parzellen, von denen immer je drei dieselbe Düngermischung erhalten hatten, findet sich am Schluss dieses Berichtes. Die aus jener Tabelle berechneten mittleren Erträge sind in Nachstehendem enthalten.

	Ertrag	pro Pa	rzelle:	1000 upent-		Teilen ornes:	Zahl
Düngung pro <sup>1</sup> / <sub>10</sub> ha	Stroh	Unent- hülstes Korn	Taube Körner	hülste Körner wogen	Ent- hülstes Korn	Hülsen	der Halme pro Parselle
	g	g	g	8	%	%	
I. Ungedüngt und einseitige Düngung.  Ungedüngt Ohne Phosphorsäure; 15 kg N u. 20 kg K <sub>2</sub> O Ohne Stickstoff; 25 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> u. 20 kg K <sub>2</sub> O Ohne Kali; 15 kg N u. 25 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	197 193 459 714	106.4 89.7 367.3 564.0	6.5 6.5 15.3 23.8	26.88 25.70 27.42 26.80	81.82 81.80 82.80 82.08	17.82 17.67 16.99 17.89	237 243 267 396

	Ertrag	pro Pa	rzelle:	1000 unent-		Teilen ornes:	Zahl
Düngung pro 1/10 ha	Stroh	Unent- hülstes Korn	Taube Körner	hülste Körner wogen	Ent- hülstes Korn	Hülsen	der Halme pro Parselle
	g	g	g	g	%	%	
II. Stickstoff. 1)							
Ohne Stickstoff	459	367.3	15.3	27.42	82.80	16.99	267
5.0 kg Stickstoff	664	475.0	24.2	26.92	82.00	17.87	319
7.5 , ,	738 830	527.1 569.4	31.3 21.7	27.19 25.73	82.60 81.52	17.02 17.57	361 393
10.0 " "	820	575.4	23.9	26.32	82.28	17.46	390
15.0 , ,	832	575.1	31.1	26.75	81.40	18.04	393
17.5 " "	868	574.8	38.3	25.85	82.00	17.48	412
III. Phosphorsäure.2)	İ						
Ohne Phosphorsäure	193	89.7	6.5	25.70	81.80	17.67	243
5 kg Phosporsäure	417	281.5	14.5	27.86	82.24	17.13	277
10 , ,	616 762	485.4	23.1 25.3	27.46 27.51	82.60 82.04	16.64 17.56	343 373
15 , ,	843	584.0 635.7	28.7	26.70	81.64	17.74	393
25 , ,	832	575.1	31.1	26.75	81.40	18.04	393
30 , , ,	951	647.4	33.7	26.30	82.04	17.38	444
IV. Kali. <sup>8</sup> )	•						
Ohne Kali	714	564.0	23.8	26.90	82.08	17.39	396
5 kg Kali	854	655.8	28.4	25.77	82.00	17.40	448
10 , ,	830	631.1	49.0	26.16	81.12	18.52	405
15 , ,	868	643.7	29.6	25.66	82.48	17.34	400 393
20 , ,	832 905	575.1 653.4	31.1 34.1	26.75 25.37	81.40 82.40	18.40 17.06	442
20 <sub>n</sub> ,	305	055.4	34.1	20.01	02.40	11.00	170
V. Kalk. 4)				1			
Ohne Kalk	832	575.1	31.1	26.75	81.40	18.04	393
20 kg Kalk	879	604.1	44.9	25.41	82.28	16.93	439
40 " "	857	602.9	20.2	25.67	82.80	16.91	431
	ł	1	ł	ĺ	1	I	ŀ

Betrachten wir zunächst, vor der Besprechung der Erträge, einige Wirkungen des Düngers auf die Ausbildung der Pflanzen. Die Bestockung war stark beeinflusst. Von 1000 ursprünglich benützten Pflanzen wurde folgende Anzahl von Halmen erhalten:

<sup>15</sup> kg N u. 25 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro <sup>1</sup>/<sub>10</sub> ha. 15 kg N, 25 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 20 kg K<sub>2</sub>O ,, pro  $\frac{1}{10}$  ha.

1. Versuchsreihe. Ungedüngt und einseitige Düngung. Ohne K<sub>2</sub>O Ohne PaOs Ohne N Ungedüngt Halme 1113 1650 987 2. Versuchsreihe. Stickstoff. N pro  $\frac{1}{10}$  ha, kg 7.5 10 12.5 17.5 5 1638 Halme 1113 1329 1504 1638 1625 1717 3. Versuchsreihe. Phosphorsäure. 25 30  $P_2O_5$  pro  $^{1}/_{10}$  ha, kg 0 5 10 15 1013 1154 1429 1638 1638 1850 4. Versuchsreihe. Kali.  $K_2O$  pro 1/10 ha, kg 5 10 15 25 O 1869 1690 1842 1650 1667 1638 5. Versuchsreihe. Kalk. 40 Kalk pro 1/10 ha, kg 20 1638 1829 1796.

Auf den ungedüngten Parzellen war eine Vermehrung der Halme nicht eingetreten, sondern einige Pflanzen waren zu Grunde gegangen. Auch die nicht mit Phosphorsäure gedüngten Pflanzen zeigten kaum Neigung sich zu bestocken, und die Abwesenheit von Stickstoff machte sich in derselben Richtung fühlbar, obwohl hier der Vorrat im Boden die Zahl der ursprünglichen Halme um etwa 10 % vermehrte. Wurde indessen aus einer sonst vollständigen Düngung das Kali weggelassen, so fand dennoch eine kräftige Bestockung (65 %) statt, ein Beweis dafür, dass unser Boden ziemlich reich an assimilierbarem Kali sein muss. — In der 2, und 3. Versuchsreihe, in welchen zu einer sonst vollständigen Düngung auch Stickstoff, bezw. Phosphorsäure in steigenden Mengen gegeben wurde, trat eine erhebliche Vermehrung der Halme ein, welche bis zu einer gewissen Grenze gleichen Schritt hielt mit der Zufuhr dieser beiden Nährstoffe. Anders gestaltete sich dies Verhältnis in der 4. und 5. Versuchsreihe, in denen steigende Gaben von Kali bezw. Kalk kaum eine nennenswerte Anregung zur Bestockung ausübten. — Aus diesen Beobachtungen geht bereits hervor, dass in unserem Boden zunächst die Phosphorsäure und darnach der Stickstoff die mächtigste Wirkung haben, wogegen Kali und Kalk von geringerer Bedeutung sind.

Das Körnergewicht zeigt ebenfalls einige Abhängigkeit von der Düngung, indessen beträgt hier die grösste Differenz nur 2.5 g für 1000 volle, unenthülste Körner. Das Gesetz, nach welchem die Körner um so kleiner werden, je grösser die Zahl der auf einer gegebenen Fläche produzierten Pflanzen ist, wird im allgemeinen auch durch unsere Versuche bestätigt. Eine Ausnahme von dieser Regel scheint nur eingetreten zu sein, wenn neben starken Gaben von Stickstoff und Kali keine Phosphorsäure verabreicht wurde; hier hatte offenbar die abnorme Mischung der Nährstoffe die volle Ausbildung der Körner verhindert.

Da die Grösse der Körner nicht sehr erheblich von der Düngung beeinflusst wurde, so war auch kaum zu erwarten, dass das Verhältnis von geschältem Korn und Hülsen grosse Abweichungen zeigen würde. In der That ist der prozentische Anteil der Hülsen in der Zusammensetzung der Körner ziemlich konstant und schwankt nur zwischen 17 und 18.5 %.

Die Menge der taub gebliebenen Körner steht in deutlicher Beziehung zu der Zahl der Halme, welche durch Bestockung gewonnen worden waren. Da der Septembersturm gerade die letzteren zur Zeit ihrer Blüte überraschte und beschädigte, ist obiger Zusammenhang ohne weiteres verständlich.

Wir wenden uns nun zu der Besprechung der Wirkung des Düngers auf die Erträge. Sämtliche Zahlen der nachstehenden Tabellen sind bezogen auf die Fläche von 1/10 ha; der "korrigierte Ertrag" an enthülstem Korn ist berechnet aus der Zahl der tauben Körner und dem Gewicht von 1000 enthülsten Samen. Da unter gewöhnlichen Verhältnissen wohl stets eine geringe Zahl von Ährchen unbefruchtet bleiben wird, so sind die unter letzterer Rubrik aufgeführten Erträge als Maxima aufzufassen, denen man in besonders guten Jahren sehr nahe kommen kann. Der "beobachtete Ertrag" hingegen dürfte als untere Grenze für schlechte Jahre zu betrachten sein.

## I. Reihe. Ungedüngt und einseitige Düngung.

		kg	Enthülstes Korn:			
Düngung	Stroh Hülsen Beob- schteter Ertrag kg kg kg		Korri- gierter Ertrag			
	kg	kg	kg	kg		
Ungedüngt	212 210 500 778	29 25 88 138	95 80 331 506	131 116 430 649		

Der geringe Ertrag der ungedüngten Parzellen zeigt deutlich, dass sich unser Boden in einem erschöpften Zustande befindet; während in unserer Nachbarschaft bei gewöhnlichem Betrieb etwa 250-290 kg enthülstes Korn geerntet werden, erzeugte unser Boden ohne Düngung nur 95 kg. Die Anwendung von viel Stickstoff und Kali, ohne Phosphorsäurezufuhr, brachte nicht mehr hervor, als ohne Düngung geerntet wurde; ja, es schien diese unvollständige Nährstoffmischung den Körnerertrag sogar herabzusetzen, wogegen der Strohertrag auf gleicher Höhe mit ungedüngt blieb. Eine wesentliche Steigerung der Ernte wurde erzielt durch Anwendung von Phosphorsäure und Kali, ohne Stickstoffzufuhr: unser Boden ist eben reich an Stickstoff. wie die eingangs angeführte Analyse zeigt. Wurde Stickstoff und Phosphorsäure, ohne Kali, gegeben, so erhöhte sich der Ertrag am bedeutendsten. Als Hauptergebnis der vier vorgeführten Versuche ist hervorzuheben, dass es in unserem Boden hauptsächlich an assimilierbarer Phosphorsäure fehlt, wogegen derselbe einen beträchtlichen Vorrat an Stickstoff und mehr noch an Kali besitzt.

II. Reihe. Stickstoff.

												Enthülst	es Korn
25 kg Phosphorsäu	Düngung: 6 kg Phosphorsäure, 20 kg Kali und die folgenden Mengen Stickstoff											Beob- achteter Ertrag	Korri- gierter Ertrag
										kg	kg	kg	kg
1. Ohne Stickstoff										500	88	331	430
2. 5.0 kg "										723	121	424	576
3. 7.5 , ,										804	138	474	672
4 10.0 " "										904	138	505	642
5. 12.5 " "										893	140	515	662
<b>6. 15</b> .0 " "										906	155	510	700
7. 17.5 ", ",	_				_		_	_	_	945	159	513	747

Die beste Wirkung hat hier die Gabe von 7.5 kg leicht löslichen Stickstoffes gehabt. Grössere Mengen dieses Nährstoffes erhöhten zwar noch die Stroherträge und ein wenig auch die an Korn. Indessen dürfte es nicht ratsam sein, mehr davon anzuwenden wegen der bekannten Gefahr der Lagerung.

#### III. Reihe. Phosphorsäure.

		Т.,										Enthülst	es Korn					
15 fe	kg St	Düngu ickstoff, 20 en Mengen	kg	Kε	ıli oho	un rsä	d d	lie		Stroh	Hülsen	ülsen Beob- achteter Ertrag kg kg						
				_						kg	kg	kg	kg					
1. Ohi	e Pho	sphorsäure								210	25	80	116					
2. 5	kg	- "								454	71	252	342					
3. 10	n	n								671	117	445	583					
4 15	"	n							.•	830	147	522	685					
5. 20	79	27								918	163	565	749					
6. 25	"	 n								906	155	510	700					
7. 30		"								1036	167	578	790					

Die vorstehenden Ergebnisse bringen wiederum die grosse Wichtigkeit der Phosphat-Düngung für unseren Boden zum Ausdruck. Bis zu einer Gabe von 10 kg Phosphorsäure blieb der Mehrertrag nahezu proportional der Menge dieses Nährstoffes und steigerte sich auch noch durch eine Zufügung von weiteren 5 kg; doch erfolgte hier die Ertragssteigerung nicht mehr in dem früheren Verhältnis, woraus man schliessen darf, dass eine Gabe von 12.5 kg dem Nährstoffbedürfnis des Reises genügen wird.

#### IV. Reihe. Kali.

				<b>T</b>	•						-					Enthülst	es Korn
15 kg		ickst die f	off,		5 l	g	Ph	osp				e u	nd		Hülsen	achteter Ertrag	Korri- gierter Ertrag
														kg	kg	kg	kg
1. Oh	ne	Kali												778	138	506	649
	kg		•	:	:	:	•	:	:	:	:	:	:	980	159	586	749
3. 10	-0	"			·									904	191	558	840
4. 15	"	"												945	157	591	745
5. 20	"	"												906	155	510	700
6. 25	,,	"						•	•				•	986	163	586	788
								٧	<b>!.</b>	Re	ihe	<b>)</b> .	Κŧ	ik.	• .		
15 kg	g N	, 25 fol									ur	ıd	die				
1. Oì	ne	Kalk	,											906	155	510	700
2. 20			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	957	165	541	803
3. 40	<del>-</del> 5	n n	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	933	139	543	687
J. 10	"	ח	•	•	•	•	•	٠	•	•	•	٠	•	1	1 -5"	1 ""	

372

Es scheint hiernach das Kali für unseren Boden, wie auch sonst in vielen anderen Fällen, von geringerer Bedeutung zu sein, als Stickstoff und Phosphorsäure. Eine Düngung mit 5 kg war bereits genügend, um eine Maximal-Ernte zu sichern. — Eine Zufuhr von Kalk ist, trotz des geringen Gehaltes des Bodens an diesem Nährstoff, nicht notwendig, soweit es sich um die direkte Ernährung der Pflanze handelt. Indirekte Wirkungen, welche der Kalk auf unseren humusreichen, eisenschüssigen und zur Säurebildung neigenden Boden zwefelsohne auszuüben vermag, konnten in unseren Versuchen nicht zum Ausdruck kommen, da an Kali und Stickstoff mehr als ausreichende Mengen gegeben worden waren und das beträchtliche Quantum von kohlensaurem Kali in dem Versuch ohne Kalk in derselben Richtung indirekt gewirkt haben musste, wie der Kalk selbst.

Die vorgeführten Versuche zeigen, dass der Reis zu seiner vollen Entwickelung auf unserem Boden einer Zufuhr von 7.5 kg Stickstoff und 12.5 kg Phosphorsäure, beide in löslicher Form, bedarf und dass in einzelnen Fällen wohl auch eine Ergänzung des gewöhnlich benutzten Düngers durch eine geringe Zufuhr von Kali nötig sein wird. Berechnungen des Gehaltes der in verschiedenen Landesteilen für die Reisfelder benutzten Düngers ergeben etwa 8 kg Stickstoff, vorwiegend in organischer Verbindung 3.75 kg Phosphorsäure und 3 kg Kali. Verglichen mit dem Bedarf des Reises, ist die übliche Düngung vor allem viel zu arm an Phosphorsäure. An diesem Nährstoffe herrscht überhaupt in Japan grosser Mangel 1), welcher vom Auslande her wird gedeckt werden müssen, da bei dem geringen Fleischkonsum eine nur kleine Menge von Knochen verfügbar ist und mineralische Phosphate bislang noch nicht aufgefunden worden sind. Bezüglich des Stickstoffes wird ebenfalls eine etwas grössere Menge im Dünger notwendig werden, sobald man die Phosphorsäure in der erforderlichen Menge anwendet; denn nicht alle Reisböden sind so stickstoffreich, wie der unserige, und nicht sämtliche Stickstoffverbindungen der zumeist ange-

<sup>1)</sup> Dies gilt nicht bloss für die Reisfelder, welche etwa die Hälfte des in Kultur befindlichen Landes betragen, sondern auch für die trockenen Ländereien. Der Ersatz der Nährstoffe des Bodens durch die Düngung bewegt sich in Japan gegenwärtig etwa innerhalb derselben Grenzen, wie in Deutchland zur Zeit der reinen Stallmistwirtschaft.

wandten organischen Dünger werden leicht genug zersetzt werden, um zu voller Wirkung zu kommen. Doch lässt sich voraussehen, dass man dieser Forderung durch eine nicht sehr bedeutende Vermehrung des bisher üblichen Düngers gerecht werden kann, und der gesteigerte Bedarf an Stickstoff durch Ausdehnung des bisher nur an den Küsten betriebenen Fischfanges und durch vermehrten Anbau von Leguminosen ohne Schwierigkeit zu beschaffen ist.

Um den Einfluss der verschiedenen Düngermischungen auf die Zusammensetzung der Ernten und die Ausnutzung der im Dünger gegebenen Nährstoffe zu ermitteln, wurde im Stroh und in den Körnern der Gehalt vom Stickstoff (nach KJELDAHL's Methode), Phosphorsäure (in der mit Baryt-Zusatz bereiteten Asche) und Kali ermittelt.

Der Gehalt an Stickstoff wurde in den Ernten von den ungedüngten, einseitig gedüngten und mit steigenden Stickstoffmengen versehenen Parzellen 1) bestimmt. Es wurde gefunden in Prozenten der Trockensubstanz:

		Sticksto	Rohproteïn:			
	Ent- hülstes Korn	Stroh	Gesamt- Ernte <sup>2</sup> )	Ent- hülstes Korn	Stroh	
Ungedüngt	2.230 2.312 1.955 1.713	1.242 1.385 1.000 0.693	1.435 1.561 1.208 1.054	13.88 14.45 12.22 10.71	7.76 8.66 6.25 4.33	
Stickstoff - Reihe					1	
5.0 kg Stickstoff	1.704 1.693 1.784 1.790 1.909 1.914	0.724 0.765 0.817 0.850 0.904 0.924	1.043 1.060 1.096 1.135 1.199 1.204	10.65 10.58 10.84 11.19 11.93 11.96	4.52 4.78 5.11 5.31 5.63 5.78	

<sup>1)</sup> Über die Düngung dieser Parzellen siehe die Angaben in den Zusammenstellungen der Erträge.

<sup>2)</sup> Einschliesslich der Hülsen und tauben Körner, welche nach der Analyse einer Mischprobe enthielten: 11.69 % Wasser, 0.5186 % N, 0.7293  $P_2 O_5$  und 0.533  $\frac{0}{0}$   $K_2 O_5$ 

Sowohl in der Zusammensetzung der Körner, wie in der des Strohes, macht sich der Einfluss der Düngung bemerkbar. Am reichsten an Stickstoff waren die Produkte der ungedüngten und derjenigen Parzellen, welche keine Phosphorsäure, aber viel Stickstoff und Kali erhalten hatten. Hier hatten die Pflanzen aus dem Boden bezw. dem Dünger zwar reichliche Mengen von Stickstoff aufgenommen, konnten dieselben aber nicht verarbeiten, weil es im Boden an assimilierbarer Phosphorsäure fehlte. Auf diese Weise kam das auf den ersten Blick etwas auffällige Resultat zustande, dass Stroh und Körner der ungedüngten Parzellen erheblich reicher an Stickstoff wurden, als auf dem mit sehr grossen Mengen (17.5 kg) dieses Nährstoffes versehenen Boden.

Der niedrigste Gehalt an Stickstoff wurde andererseits in den mit viel Phosphorsäure und Kali versehenen Pflanzen gefunden, welche keinen oder nur mässige Gaben (5—7.5 kg) von Stickstoff in der Düngung erhalten hatten, und welche bei dem grossen Überschuss aller übrigen Produktionsfaktoren den Stickstoff am vollkommensten verarbeiten konnten In diesen Fällen war die Reispflanze imstande, mit 1 Teil assimiliertem Stickstoff etwa 100 Teile wasserfreie Erntemasse zu erzeugen; mit 1 Teil als Dünger gegebenem Ammoniakstickstoff wurden nur etwa 60 Teile Trockensubstanz (Stroh und Körner) produziert, also erheblich weniger, als von Hellbiegel und Wagner bei Gerste und Hafer gefunden wurden.

In den Versuchen mit stärkeren Stickstoffgaben (12.5 bis 17.5 kg) nahm der Reis mehr von diesem Nährstoff auf, als verarbeitet werden konnte, und die Gesamt-Ernte enthielt in diesen Fällen mehr als 1 % Stickstoff in der Trockensubstanz. Der überschüssige Stickstoff wurde hier, wie sonst auch bei anderen Pflanzen, seiner Hauptmenge nach im Stroh, zum geringeren Teil in den Körnern niedergelegt, und infolgedessen schwankte die Zusammensetzung des Strohes innerhalb weiterer Grenzen, als die der Körner. Setzt man den niedrigsten Gehalt an Stickstoff gleich 100, so findet man für die Körner Schwankungen zwischen 100 und 135, für das Stroh hingegen zwischen 100 und 200. Falls man beabsichtigt, das Stroh zur Fütterung zu verwenden, so sollte man daher mit dem Stickstoffdünger nicht zu sparsam sein.

Über die Ausnützung des angewandten Stickstoffes (Ammoniaks) giebt die nachstehende Zusammenstellung Auskunft. Die angegebenen Zahlen bedeuten Gramme Stickstoff pro Parzelle.

	Unge-	Ohne	Stick	stoff	m Dũ	nger p	ro <sup>1</sup> / <sub>10</sub>	ha:
	düngt	Stick- stoff	5 kg	7.5 kg	10 kg	12.5 kg	15 <b>kg</b>	17.5 kg
Im enthülsten Korn	1.65 2.06 0.13	4.46 2.67 0.41	5.68 4.10 0.61	4.80		6.07	6.46	6.86
Stickstoff in der Ernte In der ohne Stickstoffdüngung erhaltenen Ernte	3.84		10.39 7.54	11.74	13.37	13.96		15.30
Aufgenommen aus dem Dünger Angewandt im Dünger . Aufgenommen in Prozenten des angewandten Stick-	1-1	_	2.85 4.59				7.30 13.77	
stoffes	-	_	62.1	61.0	68.5	56.0	<b>58</b> .0	48.8

Bei der Anwendung solcher Stickstoffmengen, wie sie sich für die Praxis empfehlen, wurde ein sehr hoher Prozentsatz dieses Nährstoffes in der Ernte wieder gefunden, im Mittel der drei ersten Versuche (5, 7.5 und 10 kg N pro  $\frac{1}{10}$  ha) 62.2  $\frac{0}{0}$ , ein Resultat, welches der von Wagner in Topfversuchen 1) gefundenen Ausnützung (64 %) sehr nahe kommt. Diese Beobachtung hat grosse praktische Bedeutung; sie zeigt, dass aus gut absorbierenden Böden von dem in leicht löslicher Form (Ammoniaksalz) gegebenen Stickstoff durch die 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Monate andauernde Bewässerung kaum etwas verloren geht, indem ja ein Teil des fehlenden Betrages noch in den Wurzeln und Stoppeln enthalten gewesen ist. Auch von den grösseren Stickstoffgaben (12.5, 15 und 17.5 kg) wurden immer noch sehr beträchtliche Mengen (56, 53 bezw. 48 %) in der Ernte wieder gefunden. Selbst von den letzten 2.5 kg Stickstoff (im Versuch mit 17.5 kg) wurden noch etwa 20% aufgenommen. Diese

<sup>1)</sup> Es sei hier jedoch daran erinnert, dass Wagner in diesen Versuchen etwaige Verluste an Stickstoff durch Versickerung dadurch ausschliesst, dass er das aus den Töpfen ablaufende Wasser sammelt und gelegentlich wieder aufgiesst.

hohe Ausnutzung wird offenbar nur dadurch ermöglicht, dass in dem bewässerten Boden keine Nitrifikation stattfindet. In dem trockenen Boden des hiesigen Gutes, der sich in Zusammensetzung und Eigenschaften nicht viel von dem Reisboden unterscheidet, wurden, bei Anwendung von 40 bezw. 80 kg Ammoniakstickstoff pro ha im Herbst, nur 40 % in der Ernte (Gerste) wieder erhalten, weil infolge lebhafter Nitrifikation und reichlichen Regens ein grosser Teil der Salpetsäure durch Versickerung verloren ging.

Der Gehalt der Ernte an Phosphorsäure betrug nach unseren Analysen in Prozenten der Trockensubstanz:

							1				Im enthülsten Korn	Im Stroh	In der ganzen Ernte. 1)
Un Oh	ne '	düngt . Phosphor Stickstofi Kali .	säure	:		•				:	0.611 0.618 0.766 0.655	0.103 0.100 0.115 0.126	0.240 0.232 0.349 0.314
		Phosp	horsa	iuı	e ·	·R	e i l	h e.					
5 10 15 20 25 30	ke	r Phospho	) )	•							0.548 0.581 0.600 0.631 0.714 0.727	0.104 0.123 0.145 0.169 0.174 0.176	0.245 0.286 0.297 0.320 0.342 0.340

Die hier für den Phosphorsäure-Gehalt der Ernten zu Tage tretenden Unterschiede sind im allgemeinen ganz analog den für den Stickstoffgehalt gefundenen Schwankungen. Da unter den assimilierbaren Nährstoffen des Bodens die Phosphorsäure im Minimum vorhanden war, so wurde dieselbe sowohl auf den ungedüngten, wie auf den mit reichlichen Gaben von Stickstoff und Kali (ohne Phosphorsäure) versehenen Parzellen in vollständigster Weise für die Produktion organischer Substanz ausgenutzt, und infolge davon fiel der Gehalt an diesem Nährstoff in der gesamten Ernte am niedrigsten aus. Umgekehrt stellte sich das Ergebnis in allen den Fällen, in welchen durch reichliche Zufuhr in der Düngung die Phosphorsäure nicht mehr das

<sup>1)</sup> Mit Einschluss der Hülsen und tauben Körner.

Minimum unter den Produktionsfaktoren darstellte. Auffallend ist es, dass in dem Versuche "ohne Stickstoff" der Gehalt des Strohes an Phosphorsäure trotz der grossen Gabe (25 kg) so niedrig (0.115%) blieb. Doch erklärt sich dies aus dem frühen Eintritt der Reife auf diesen Parzellen und dem zeitigen Absterben der grünen Organe; die Phosphorsäure scheint nur allmählich und während der ganzen Vegetationsdauer aufgenommen zu werden; tritt in dieser Zeit Mangel an Stickstoff ein, so werden wahrscheinlich die stickstoffhaltigen Substanzen sehr bald nach den Körnern geschafft, und infolge davon findet die Assimilation ein frühzeitiges Ende.

Auch hier finden wir, dass die Schwankungen in dem Gehalte des Strohes grösser sind (100:176), als in dem der Körner (100:140).

Die Ausnützung der im Dünger gegebenen Phosphorsäure ist in nachstehender Tabelle in Grammen pro Parzelle berechnet worden.

	Unge- düngt	Ohne Phosphor- säure	Phosphorsäure in der Düngung pro <sup>1</sup> / <sub>10</sub> ha							
	D.	Pho s	5 kg	10 kg	15 kg	20 kg	25 kg	30 kg		
Im enthülsten Korn Im Stroh In den Hülsen	0.45 0.17 0.02	0.39 0.16 0.02	1.08 0.38 0.05	2.04 0.65 0.07	2.45 0.94 0.09	1.21	1.24	1.41		
Phosphorsäure in der Ernte In der ohne Phosphatdün- gung erhaltenen Ernte .	0.64	0.57 —	1.51 0.57	2.76 0.57	3.48 0.57	4.12 0.57				
Aufgenommen aus dem Dünger	_	_	0.94 4.59	2.19 9.18			3.63 22.95			
phorsäure	—	_	20.5	22.8	21.1	19.4	15.9	15.4		

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen Anderer ergiebt sich hieraus, dass auch der Reis von der in löslicher Form gegebenen Phosphorsäure erheblich geringere Mengen aufzunehmen imstande ist, als von leicht löslichem Stickstoffdünger (Ammoniak). Bei einer Anwendung von 5-15 kg P. O. pro 1/10 ha wurden ziemlich gleiche Mengen (20-23 %), bei grösseren Gaben (25-30 kg) weniger (15-16%) in der Ernte wieder gefunden.

												Enthülstes Korn	Stroh	Ganze Ernte. 1)
Un	zed.	lüngt										0.289	0.998	0.705
		Kali		•	•	•	·	Ċ	•	:	•	0.304	0.469	0.429
,		Stick				:		Ċ				0.380	1.620	1.053
9:		Phos	рh	ors	äui	re						0.315	1.004	0.876
•			•			- R	еi	h e				i i		
5	kø	Kali										0.284	0.702	0.547
10	"	22										0.293	1.005	0.710
15	"	"										0.314	1.252	0.865
20	"	"										0.328	1.507	1.043
25	"	"										0.318	1.518	1.026

Je nach der Zufuhr im Dünger schwankte auch hier der Gehalt der Ernte an Kali. Am ärmsten an diesem Nährstoff waren wieder die mit viel Stickstoff und Phosphorsäure, aber nicht mit Kali gedüngten Pflanzen, welche die im Boden verfügbare Menge so vollständig verarbeiteten, dass ihre Trockensubstanz zur Zeit der Reife weniger als  $^{1}/_{2}$  $^{0}/_{0}$  an diesem Nährstoff enthielt. In der mit verschiedenen Kalimengen versehenen Versuchsreihe stieg der Gehalt regelmässig, ein Beweis dafür, dass mit 5 kg Kali pro  $^{1}/_{10}$  ha dem Bedürfnis des Reises bereits mehr als genügt war, wogegen mit 20 kg das Sättigungsvermögen der Pflanze völlig erreicht war. Wie zu erwarten, schwankte der Kaligehalt im Stroh mehr (100:345) als in den Körnern (100:116). Die Luxuskonsumption, welche der Reis mit diesem Nährstoff treiben kann, erreicht hiernach grössere Dimensionen, als bei dem Stickstoff und der Phosphorsäure.

Über die Ausnutzung des im Dünger gegebenen Kali enthält die umstehende Tabelle die erforderlichen Berechnungen; die Zahlen bedeuten Gramme Kali pro Parzelle.

Die Ausnützung des im Dünger gereichten Kali ist nach diesen Ergebnissen nahezu ebenso hoch, wie die des Ammoniaks. Von mässigen Gaben werden etwa  $50\,^{\rm o}/_{\rm o}$ , von grösseren nur  $40\,^{\rm o}/_{\rm o}$  in der Ernte wieder gefunden.

<sup>1)</sup> Mit Einschluss der Hülsen und tauben Körner.

=======================================	Un- gedüngt	Ohne Kali	Kali in der Düngung pro <sup>1</sup> / <sub>10</sub> ha:						
	86	0-	5 kg	10 kg	15 kg	20 kg	25 kg		
Im enthülsten Korn Im Stroh In den Hülsen Kali in der Ernte	0.22 1.65 0.02 1.89	1.21 2.91 0.66 4.78	1.81 5.08 0.78 7.17	9.25	9.25 0.69 11.40		11.74 0.79 14.00		
In der ohne Kali erhaltenen Ernte .  Aufgenommen aus dem Dünger	_	_	4.78 2.39	4.78	6.62	8.05	9.22		
Angewandt im Dünger	_ _	_	4.59 51.9	9.18 48.7	13.77 48.1	18.36 48.8			

Die vorgeführten Untersuchungen bieten uns ferner noch die Grundlagen zu einer Berechnung des für den Reis verfügbaren Nährstoffvorrates im Boden. Wir hatten weiter oben gefunden, dass die mit viel Phosphorsäure und Kali versehenen, aber ohne jede Stickstoffzufuhr gewachsenen Pflanzen pro Parzelle 7.542 g Stickstoff in der Erntemasse enthielten, welche Menge grösstenteils aus dem Boden, zum geringeren Teil aus den jungen Pflanzen stammte. Eine Analyse der letzteren ergab folgenden Gehalt:

	In 1000 Pflanzen.	Pro Parzelle 240 Pfianzen.
Trockensubstanz .	85.63 g	20.55 g
Stickstoff	1.527	0.366 "
Phosphorsäure	. 0.362 "	0.087 "
Kali	0.770 "	0.192 ,

Zieht man nun den in den jungen Pflänzchen vor ihrer Versetzung enthaltenen Stickstoff von obigen 7.542 g ab, so bleiben 7.176 g übrig, welche aus dem Vorrate des Bodens aufgenommen waren. Da nun von 100 Teilen assimilierbaren Stickstoffes (Ammoniaks) nach unseren Versuchen 62.2 Teile in die Ernte übergehen, so entspricht obige Menge einem Stickstoffvorrat von 11.54 g pro Parzelle oder 125.7 kg pro ha, welcher hinsichtlich seiner Wirkung gleichwertig zu setzen ist mit einem ebenso grossen Quantum als Dünger gegebenen Ammoniakstickstoffs.

In derselben Weise lässt sich der derzeitige Vorrat an assimilierbarer Phosphorsäure ermitteln. Die ohne Phosphatdüngung mit viel Stickstoff und Kali erhaltene Ernte und die ungedüngten Pflanzen enthalten im Mittel 0.605 g Phosphorsäure, wovon die in den jungen Pflänzchen bereits vorhandene Menge von 0.087 g abzuziehen ist. Aus dem Boden stammten somit nur 0.518 g, und da von einer Düngung mit löslicher Phosphorsäure nur 21.5% in die Ernte übergehen, so entspricht diese Menge einem Vorrat von 2.41 g pro Parzelle oder 26.0 kg pro ha, welcher in seiner Wirksamkeit derjenigen eines gleichen Quantums wasserlöslicher Phosphorsäure gleich zu erachten ist.

An Kali wurden von den mit reichlichen Gaben von Stickstoff und Phosphorsäure versehenen Parzellen 4.78 g in der Ernte gefunden. In den jungen Pflänzchen waren bereits vorhanden 0.19 g, also stammten aus dem Boden 4.59 g. Da das Kali des Düngers bei mässigen Gaben zu 50 % ausgenutzt wird, so stellt sich der Vorrat an assimilierbarem Kali auf 9.18 g pro Parzelle oder auf 100 kg pro ha.

Der für die Kultur des Reises zur Zeit der Versuche vorhandene Fruchtbarkeitszustand des Bodens lässt sich somit ziffermässig ausdrücken. Wir können sagen, unser Boden enthielt zur Zeit des Versuches pro ha folgende für den Reis aufnehmbare Mengen von Nährstoffen: 125.7 kg Stickstoff, in seiner Wirkung gleichwertig mit Ammoniakstickstoff; 26 kg Phosphorsäure von derselben Wirksamkeit wie wasserlösliche Phosphorsäure, und 100 kg assimilierbares Kali.

Das gesamte Düngebedürfnis des Reises lässt sich finden, wenn man zu dem soeben berechneten Vorrat im Boden noch diejenigen Mengen hinzufügt, welche nach unseren Versuchen im Dünger gegeben werden müssen, um eine volle Ernte zu erhalten. Der Bedarf einer Reissorte von mittlerer Vegetationsdauer stellt sich hiernach pro ha auf

200 kg Stickstoff von der Wirksamkeit des Ammoniakstickstoffs,

150 kg Phosphorsäure, gleichwertig mit wasserlöslicher Phosphorsäure und

100—150 kg Kali <sup>1</sup>).

Hiervon geht indessen nur ein Teil in die Ernte über, nämlich 124.4 kg Stickstoff, 32.3 kg Phosphorsäure und 50-75 kg Kali.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Genauere Angaben über diesen Nährstoff lassen unsere Versuche nicht zu, da bereits mit der geringsten von uns angewandten Menge (50 kg pro ha) das Ertragsoptimum erreicht war.

Die von uns in den vorliegenden Versuchen befolgte Methode zur Ermittelung des für eine bestimmte Pflanze verfügbaren Nährstoffvorrates im Boden fürfte für manche Verhältnisse des Ackerbaues Wichtigkeit erlangen. Hat man für das Düngebedürfnis dieser Pflanze eine sichere Grundlage gewonnen, und ist der relative Wirkungswert der verschiedenen Düngemittel genügend festgestellt, so geben die für den Nährstoffvorrat im Boden ermittelten Werte in jedem einzelnen Falle eine zuverlässige Basis für die Berechnung der anzuwendenden Düngermengen.

Erträge der einzelnen Parzellen.

No. der Parzelle	Düngung pro <sup>1</sup> / <sub>10</sub> ha	m Stroh	Gesamte ¤ Körner- ernte	Volle Körner	Taube Körner	Zabl der Halme pro Parzelle
8 12 32 36 61 65 11 35 64 9 33 62 10 34 63	I. Ungedüngt und einseitige Düngung. Ungedüngt  """""""""""""""""""""""""""""""""""	202 207 227 174 173 208 169 190 220 446 427 504 726 691 724	112.0 136.5 124.4 105.4 84.1 113.8 95.5 92.7 100.4 375.6 392.2 380.0 592.2 564.7 606.6	103.8 130.0 116.9 100.4 79.3 108.0 89.0 89.0 359.0 382.5 360.4 561.3 544.5	8.2 5.7 8.5 5.0 4.8 5.8 6.5 5.6 7.4 16.6 9.7 19.6 30.9 20.2 20.5	243 239 235 238 224 240 266 223 240 264 256 281 404 405 380
1 13 20 2 14 21 3 15 22 4 16 23	25 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 20 kg K <sub>2</sub> O <sub>6</sub> u. die folgenden Mengen N: 5 kg N  7.5 kg N  10 kg N  12.5 kg N	647 660 686 714 712 788 868 779 843 849 755	467.0 509.0 521.7 495.6 553.9 624.7 514.2 620.9 638.4 596.4 575.4 626.1	444.0 485.0 495.8 456.8 532.1 592.3 489.1 603.3 615.8 574.6 555.8	22.8 24.0 25.9 38.8 21.8 32.4 25.0 17.6 22.6 21.9 20.2 29.6	303 314 340 345 369 370 367 394 418 359 387 423

No. der Parzelle	Düngung pro <sup>1</sup> / <sub>10</sub> ha	Stroh	Gesamte Rörner- ernte	Volle Rörner	Taube Körner	Zahl der Halme pro Parzelle
	45 1 N 1	075	·	500 C	94.0	
5	15 kg N ¹)	875	590.2 580.1	566.0 555.5	24.2 24.6	380 390
17	"	754 876	646.4	603.8	42.6	409
24 6	17.5 kg N	841	578.8	547.5	31.3	401
18	=	891	609.2	577.0	32.3	408
25	,,	873	651.3	599.0	51.3	428
27	III. Phosphorsäure.	, ,,,	-0-11			
	15 kg N, 20 kg K <sub>2</sub> O u. die					
	folgenden Mengen P2O5:		•			
	5 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	402	289.8	275.8	14.0	266
37	,,	449	328.4	313.1	15.3	279
42	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	401	269.7	255.5	14.2	285
28	10 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	589	497.5	476.0	21.5	339
38	"	668 583	531.7 496.4	507.1 473.0	24.6 23.4	348 342
43	9	779	633.9	609.5	24.4	357
29 39	15 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	798	594.4	568.0	26.4	377
44	,,	710	599.5	574.5	25.0	385
30	20 kg "P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	855	688.4	657.0	31.4	411
40	,,	922	682.5	652.2	30.3	388
45	,, , , , , , , ,	751	622.3	598.0	24.3	380
31	30 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	991	669.3	631.5	37.8	471
41	,	954	695.1	658.3	36.8	429
46	,,	907	678.8	652.3	26.5	432
	IV. Kali.					}
	15 kg N, 25 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> u. die		•			ļ
45	folgenden Mengen K <sub>2</sub> O:	861	688.8	663.6	25.2	446
47	5 kg K <sub>2</sub> O	848	678.3	648.0	30.4	451
57 72	,, , , , , , , , ,	(705)		(492.5)	(24.6)	(362)
48	10 kg K <sub>2</sub> O	868	717.1	665.0	52.1	427
58		792	643.1	597.2	45.9	384
73	,,	825	(564.6)		(27.8)	395
49	15 kg "K <sub>2</sub> O	868	695.5	653.6	41.9	419
59	,,	873	680.3	658.1	22.2	386
74		864	640.7	619.5	21.2	394
50	25 kg "K <sub>2</sub> O	932	697.3	656.0	41.3	446
60	,,	857	686 2	661.6	24.6	440
75	" V. Kalk	926	679.0	642.5	36.5	439
						ł
	15 kg N, 25 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 20 kg K <sub>2</sub> O u. die folgenden Mengen Kalk:				İ	
54	20 kg Kalk	782	604.7	575.2	29.5	418
68	' -	900	638.7	585.5	53.2	446
77	,,	957	703.2	651.5	51.7	454
55	40 kg"Kalk	816	693.5	648.7	44.8	414
69	,,	850	590.1	<b>548.3</b>	41.8	436
78	,	905	643.2	611.7	31.5	443

 $<sup>^{1}</sup>$ ) Die 3 Einzelversuche mit 15 kg N haben auch Geltung für die III. (25 kg  $\rm P_{2}\,O_{5})$  und 1V. Versuchsreihe (20 kg  $\rm K_{2}\,O)$ .

# Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

#### Zusammenstellung der Untersuchungs-Resultate,

welche von Mitgliedern der Dünger-Kommission des Verbandes Deutscher landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen und Vertretern der Düngerfabrikanten gewonnen wurden zur Beurteilung der nachstehenden Verfahren:

I. Extraktions-Verfahren bei Superphosphaten.

a) Bisheriges Hallenser Verfahren.

b) Extraktion durch <sup>1</sup>/<sub>2</sub> stündiges Ausschütteln mit Wasser. 20 g werden — ohne vorheriges Anschlämmen — in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde lang kräftig geschüttelt, zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtriert.

c) Genau wie bei b), nur 1/4 Stunde geschüttelt.

II. Vergleichung der Molybdän-Methode mit der Citrat-Methode.

#### Vorbemerkung.

Bei der Berechnung der Mittel aus den einzelnen Ergebnissen sind die beiden Lahnphosphorit-Superphosphate und die beiden Doppel-Superphosphate unberücksichtigt geblieben: erstere, weil ein Analytiker bei einem derselben keine übereinstimmende Resultate zu erzielen vermochte, auch nach Mitteilung der Fabrikanten diese Waren überall nicht mehr hergestellt werden und daher weitergehendes Interesse für dieselben fehlt; letztere, weil bei ihnen infolge der zur Analyse verwendeten geringeren Menge Substanz die analytischen Fehler in dem prozentischen Gehalte doppelt so stark zum Ausdruck kommen, als bei den übrigen Superphosphaten.

Diese beiden können besser gesondert betrachtet werden.

### I. Vergleichung der Molybdän- und Citrat-Methode.

Landw. Versuchs-Station Bonn.

Herstammung	2 Std. aus- gelaugt		1/2 Std. geschüttelt		1/4 Std. geschüttelt			
und Bezeichnung	-ui	eth. KER	-uz	eth. KER	än-	eth. KER	Bemer-	
der Muster.	Molybdän Meth.	Citrat-Meth. n. Märcker	Molybdän Meth.	Citrat-Meth.	Molybdän- Meth.	Citrat-Meth. n. Märcker	kungen.	
	Mo	Citr.	Mo N	Citr n.	Mo	Citr n.		
H.J. Merck & Co., Vienenburg.								
Guano-Superph. Okt. 89 mit	10.70	10.00	10.69	10.70	10.71	10.61		
Doppelsup. gemischt GuSup. Febr. 90 mit Doppel-	Į .				19.71	i		
sup. gemischt Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl.	16.43	19.33 16.41	16.37	16.28	19.32 16.35	16.40		
EinstrPulver, 8/4 jähr. Lager	8.65	8.61	8.61	8.52	8.60	8.53		
Anglo-Continentale.		10.05	10 50	10 51	١,,,,	10.49		
Aufgeschl. Peru-Guano Aufgeschl. Somme-Phosphat .	15.09				10.42 14.49			
H. A. Meyer, Hannover.	İ		l					
Sup. aus Mexik. Guano Sup. aus Carolina-Phosphat .					20.54 13.11			
E. Güssefeld, Hamburg.		l	]					
Partie M. 1	16.54 12.61	16.56 12.66	16.59 12.74	16.57 12.72	16.59 12.65	16.57 12.70		
J. G. Klamroth, Nienburg.			İ					
Malden-GuSuperph Apatit-Superph					17.62 17.81			
Im Mittel	15.67	15.69	15.64	15.64	15.60	15.68		
Albert, Biebrich.							•	
LahnphSuperph. (rötlich) .	9.25							
LahnphSuperph. (grau)	13.86	15.90	13.97	13.98	13.50	13.93		
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.								
Doppelsuperphosphat I Doppelsuperphosphat II	41.39 42.67		41.24 42.72	40.99 42 29	41.23 41.97	41.05 42.09		

Landw. Versuchs-Station Darmstadt,

Herstammung	2 Std. ausgelaugt		1/2 Std. geschüttelt		1/4 Sdt. geschüttelt			
und Bezeichnung der Muster.	Molybdän- Meth.	Citrat-Meth.	Molybdän- Meth.	Citrat-Meth.	Molybdän- Meth.	Citrat-Meth.	Bemer- kungen.	
H.J. Merck & Co., Vienenburg.								
GuSup. Okt. 89 mit Doppel- sup. gemischt GuSup. Febr. 90 mit Doppel- sup. gemischt	19.87 19.23	19.22 17.00	19.88 19.10 16.61 8.56	19.10 16.72	19.29	19.41	•	
Anglo-Continentale.  Aufgeschl. Peru-Guano  Aufgeschl. Somme-Phosphat.			10.44 14.26					
H. A. Meyer, Hannover. Sup. aus Mexik. Guano Sup. aus Carolina-Phosphat .	20.33 13.78	20.48 13.86	20.36 13.70	20.62 13.70	20.33 13.76	20.51 13.72		
E. Güssefeld, Hamburg. Partie M. 1			16.55 12.47					
J. G. Klamroth, Nienburg.								
Malden-GuSuperph	=	_	=	_	=	=		
Im Mittel	15.80	15.88	15.19	15.22	15.28	15.28	!	
Albert, Biebrich.  Lahnph-Superph. (rötlich) .  Lahnph-Superph. (grau)	10.84 13.44	10.88 13.40	9.81 13.20	9.82 13.16	10.05 13.40	10.00 13.11		
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.								
Doppelsup. I	=	=	=	-	=	=		

Agrikultur-chemische Versuchs-Station Halle a. S.

Herstammung und Bezeichnung der Muster.	Molybdän-Meth. n. Märcerr, Jani u. Abreerr	Citrat-Meth. n. Marcker	Bemerkungen.
H. J. Merck & Co., Vienenburg.	10.00	10.00	and her Water
GuSup, Okt. 89 mit Doppelsup, gem. GuSup, Febr. 90 mit Doppelsup, gem. Aruba-Sup, Febr. 90 aufgeschl EinstrPulver 3/4 jähr. Lager	19.82 19.34 16.26 8.53	19.88 19.26 16.35 8.42	Zeit der Unter- suchungen: 25. Juli 1890.
Anglo-Continentale.			Die Zahlen sind zum grössten Teil Mittel-Werte aus
Aufgeschl. Peru-Guano	10.56 14.55	10.51 14.53	2 gut überein- stimmenden Befunden.
H. A. Meyer, Hannover.	10.00	Anna San	1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
Sup. aus Mexik. Guano Sup. aus Carolina-Phosphat	20.63	20.73 13.87	
E. Güssefeld, Hamburg.			
Partie M. 1	16.83 12.67	16.84 12.52	
J. G. Klamroth, Nienburg.	100		
Malden-GuSup	17.32 18.69	17.36 18.59	
Im Mittel	15.76	15.74	
Albert, Biebrich.  LahnphSuperph. (rötlich)  LahnphSuperph. (grau)	9.18 13. <del>4</del> 3	9.16 13.36	
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.  Doppelsup. I	41.20 42.14	41.24 42.17	

Landw. Versuchs-Station Hildesheim.

Herstammung und Bezeichnung der Muster.	Molybdän-Meth. n. Märcker, Jani u. Abesser	Citrate WANGERER	п. Метляв <sup>1</sup> ) т	Bemerkungen.
H. J. Merck & Co., Vienenburg. GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem. GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem. Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl. EinstrPulver 3/4 jähr. Lager  Anglo-Continentale.  Aufgeschl. Peru-Guano . Aufgeschl. Somme-Phosphat.  H. A. Meyer & Co., Hannover.  Sup. aus Mexik. Guano . Sup. aus Carolina-Phosphat .  E. Güssefeld, Hamburg.  Partie M. 1	19.92 19.30 15.90 8.42 10.34 14.13 20.51 18.89 16.74 11.74 17.47 18.68	20.05 19.54 15.90 8.46 10.39 14.24 20.70 14.00	19.93 19.30 15.78 8.38 10.34 14.13 20.51 18.73 16.84 11.67	VersStat. Bd. XXXV, S. 439.  Die Zahlen sind Mittel- Werte aus 2 gut überein- stimmenden Befunden.
Albert, Biebrich.  LahnphSup. (rötlich)  LahnphSup. (grau)  Müller, Packardt & Co., Wetzlar.  Doppelsup. 1  Doppelsup. II	9.42 13.04 40.66 40.97		9.38 13.00 40.70 41.20	

#### Laboratorium von E. Güssefeld in Hamburg.

Molybdän-Meth. n. Wagner-Stutzer	Citrat-Meth. n. Märcker	Bemerkungen.
	(-)	
20.01 19.60 16.58 8.52	20.13 19.55 16.73 8.65	
100		
10.49 14.63	10.47 14.69	
21.05 13.80	21.18 13.90	
		)
16.70 13.00	16.73 13.05	
Ξ	1	(
15.44	15.51	l.
14.00	 14.07	
1	41.23	
	20.01 19.60 16.58 8.52 10.49 14.63 21.05 13.80	20.01 20.13 19.60 19.55 16.58 16.73 8.52 8.65 10.49 10.47 14.63 14.69 21.05 21.18 13.80 13.90 16.70 16.73 13.00 15.73 13.05

Laboratorium von J. G. Klamroth in Nienburg a. d. W.

	2 Std. ausgelaugt		1/2 Std. geschüttelt		1/4 Std. geschüttelt		
Herstammung und Bezeichnung der Muster.	Molybdän-Meth. n. M. J. u. A.	Citrat-Meth. n. Müller	Molybdän-Meth. n. M. J. u. A.	Citrat-Meth. n. Müller	Molybdän-Meth. n. M. J. u. A.	Citrat-Meth. n. MULLER	Bemer- kungen.
H. J. Merck & Co., Vienenburg.							
GuSup. Okt. 89 mit Doppel- sup. gemischt						20.30	sind Mittel-
sup. gemischt		17.00	19.57 17.02 8.57	17.01	17.03	19.53 17.00 8.50	
Anglo-Continentale.							
Aufgeschl. Peru-Guano Aufgeschl. Somme-Phosphat .	10.60 14.74	10.56 14.72	10.60 14.71	10.59 14.70	10.60 1 <b>4</b> .73	10.58 14.70	
H. A. Meyer, Hannover.	3		'				
Sup. aus Mexik. Guano Sup. aus Carolina-Phosphat .	21.02 14.02	21.00 14.01	21.02 14.00	21.00 14.03	21.03 14.00	21.01 14.02	
E. Güssefeld, Hamburg.							
Partie M. 1						17.00 12.80	
J. G. Klamroth, Nienburg.					1		
Malden-GuSuperph Apatit-Superph						17.80 19.13	
Im Mittel	16.07	16.03	16.05	16.08	16.06	16.08	
Albert, Biebrich.							
Lahnph-Superph. (rötlich) . Lahnph-Superph. (grau)	9.01 1 <b>3</b> .7 <b>2</b>		9.00 13.72			9.01 13.7 <b>4</b>	
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.							
Doppelsup. I	41.50 42.38	41.43 42.02	41.09 42.03	41.04 42.00	41.10 42.02	41.02 42.00	
	1	1	l	ł	i	1	į .

390

Laboratorium v. H. J. Merck & Co. in Hamburg.

Herstammung und Bezeichnung der Muster.	Molybdän-Meth. n. Margeer, Jani u. Abesser	Citrat-Meth. n. Müller	Bemerkungen
H. J. Merck & Co., Vienenburg.			
GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem. GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem. Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl EinstrPulver <sup>3</sup> / <sub>4</sub> jähr. Lager	20.10 19.28 16.60 8.35	20.10 19.30 16.80 8.35	
Anglo-Continentale.			
Aufgeschl. Peru-Guano	10.43 14.65	10.35 14.59	
H. A. Meyer, Hannover.			
Sup. aus Mexik. Guano	20.70 13.95	20.74 13.83	
E. Güssefeld, Hamburg.			
Partie M. 1	16.96 12.93	17.04 12.90	
J. G. Klamroth, Nienburg.			
Malden-GuSup	Ξ	3=0	
Im Mittel	15.40	15.40	
Albert, Biebrich.			
LahnphSuperph. (rötlich) LahnphSuperph. (grau)	10.40 13.84	10.21 14.00	
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.			
Doppelsup. I	41.11 42.40	41.16 42.70	

#### Laboratorium v. Müller, Packardt & Co. in Wetzlar

Herstammung und Bezeichnung der Muster.	Molybdän-Meth.	Citrat-Meth. n. Margker	Bemerkungen.
H. J. Merck & Co., Vienenburg. GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem. GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem. Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl. EinstrPulver */4 jähr. Lager	19.78 19.30 16.69 8.53	20.09 19.52 16.98 8.66	1.
Anglo-Continentale.  Aufgeschl. Peru-Guano	10.39 14.55	10.50 14.85	
H. A. Meyer, Hannover.  Sup. aus Mexik. Guano  Sup. aus Carolina-Phosphat	20.69 13.79	20.79 14.04	
E. Güssefeld, Hamburg.  Partie M. 1	16.53 12.92	16.82 13.09	
J. G. Klamroth, Nienburg.  Malden-GuSuperph	=	_	
Im Mittel	15.82	15.58	
Albert, Biebrich.  LahnphSuperph. (rötlich)  LahnphSuperph. (grau)	9.65 13.86	9.90 13.99	•
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.  Doppelsup. I  Doppelsup. II	40.61 42.30	41.21 42.69	

### II. Vergleichung von Extraktions-Verfahren.

Landw. Versuchs-Station Bonn.

	a.	b.	c.	
Herstammung und Bezeichnung	Bisheriges allenser Ver- fahren	iges	iges iln	Danisa
der Muster.	isherig enser fahren	/s stündiges Schütteln	/stündiges Schütteln	Bemerkungen.
	Bisherig Hallenser fahren	1/3 8  Sc	1/4 8 Sci	
	ш			
H. J. Merck & Co., Vienenburg.				
GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem. GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem.	19.78 19.33	19.63 19.32	19.71 19.32	Sämtliche Be- stimmungen
Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl EinstrPulver 3/4 jähr. Lager	16.43 8.65	16.37 8.61	16.35 8.60	sind nach der Molybdän-
	0.00	0.01	0.00	Methode aus-
Anglo-Continentale.  Aufgeschl. Peru-Guano	10.61	10.59	10.49	geführt und zwar
Aufgeschl. Somme-Phosphat	15.09		10.42 14.49	Ende Mai bis
H. A. Meyer, Hannover.				Mitte Juni 1890.
Sup. aus Mexik. Guano	20.42			
Sup. aus Carolina-Phosphat	13.16	13.13	13.11	
E. Güssefeld, Hamburg.		ļ '		
Partie M. 1	16.54 12.61			
J. G. Klamroth, Nienburg.				
Malden-GuSuperph	17.54 17.82			
Im Mittel	15.67		<u> </u>	
im witter	19.61	10.04	19.60	
Albert, Biebrich.		1		
LahnphSuperph. (rötlich)	9.25			
LahnphSuperph. (grau)	13.86	13.97	13.86	
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.	1			
Doppelsup. I	41.39 42.67		41.23 41.97	
	1			

Landw. Versuchs-Station Darmstadt.

	_			
	a.	ъ.	c.	
Herstammung und Bezeichnung	Bisheriges Hallenser Ver- fabren	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> stündiges Schütteln	1/4 stündiges Schütteln	
9	erig er iren	indi	indi itte	Bemerkungen.
der Muster.	Sish lene fal	2 sti	sti Šchi	
	Hal		1	
7 (17) (12) (17)				
H. J. Merck & Co., Vienenburg.				
GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem. GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem.	19.87 19.23	19.88 19.10	19.84 19.29	Die Bestim- mungen
Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl	17.07	16.61	16.81	wurden in der
EinstrPulver <sup>8</sup> / <sub>4</sub> jähr. Lager	8.55	8.56	8.61	Zeit von An- fang Juli bis
Anglo-Continentale.				Mitte
Aufgeschl. Peru-Guano	10.54	10.44	10.46	August 1890 ausgeführt.
Aufgeschl. Somme-Phosphat	14.60	14.26	14.16	
H. A. Meyer, Hannover.				Die Zahlen sind Mittel-
Sup. aus Mexik. Guano	20.33			Werte aus 2
Sup. aus Carolina-Phosphat . ,	13.78	13.70	13.76	gut überein- stimmenden
E. Güssefeld, Hamburg.				Befunden.
Partie M. 1	16.57		16.63	
Partie Q	12.45	12.47	12.38	
J. G. Klamroth, Nienburg.			1	
Malden-GuSup	-	-	-	
Apatit-Sup	ļ			
Im Mittel	15.30	15.19	15.28	
	ļ			
Albort Disbutsh			]	
Albert, Biebrich.			40.00	
LahnphSup. (rötlich)	10.84 13.44			
Müller, Packardt & Co., Wetzler.	l			
Doppelsup. I	40.84			
Doppelsup. II	41.92	41.83	41.81	
	i	l		ļ

Agrikultur-chemische Versuchs-Station Halle a. S.

Herstammung	Bishe Hall	a. eriges enser ahren	b. <sup>1</sup> / <sub>2</sub> stünd. Schütteln	c. <sup>1</sup> / <sub>4</sub> stünd. Schütteln	
und Bezeichnung	胃护	년 H	EB th	다 다 대	Bemerkungen.
der Muster.	M M	rat-Meth Muller	M. Me	Me	
uoi muosoi.	Citrat-Meth.		Citrat-Meth. n. Märcker	rat	
	i Č	i Čį	r Či	Citrat-Meth. n. Marcker	
H.J. Merck & Co., Vienenburg.					
GuSup. Okt. 89 mit Doppel-			'		
sup. gemischt	20.18	19,89	20.17	20.15	Zeit der Unter-
GuSup. Febr. 90 mit Doppel- sup. gemischt	19.36	19.13	19.39	19.38	suchungen: 6. Juni 1890.
Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl.		17.01		17.20	
EinstrPulver <sup>8</sup> / <sub>4</sub> jähr. Lager	8.47	8.33	8.55	8.52	Die Zahlen sind
Anglo-Continentale.	}				Mittel-Werte aus 2 gut über-
Aufgeschl. Peru-Guano		10.61		10.58	einstimmenden
Aufgeschl. Somme-Phosphat.	14.98	14.84	14.79	14.81	Befunden.
H. A. Meyer, Hannover.	ļ				
Sup. aus Mexik. Guano		20.57		21.02	
Sup. aus Carolina-Phosphat.	13.90	13.79	13.98	13.95	
E. Güssefeld, Hamburg.			i		
Parte M. 1		16.73		16.88	
Partie Q	12.98	12.80	13.03	12.97	
J. G. Klamroth, Nienburg.	ł		Ī		
Malden-GuSuperph		17.60		17.73 18.49	
	18.62	<del> </del>		10.49	
Im Mittel	16.00	15.88	15. <b>9</b> 9	15.98	
Albert, Biebrich.					
Lahnph-Superph. (rötlich) .	10.73			10.49	
Lahnph-Superph. (grau)	13.96	13.79	13.87	13.83	
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.					
Doppelsup. I		40.78		41.11	
Doppelsup. II	42.43	42.08	42.49	42.46	l
	ļ		l	l	1

Landw. Versuchs-Station Hildesheim.

	a.	ъ.	c.	
Herstammung und Bezeichnung	Bisheriges Hallenser Ver- fahren	/s stündiges Schütteln	/stündiges Schütteln	D
der Muster.	heri nser ahre	tünd hütte	tünd hütte	Bemerkungen.
	Bis Falle f	1/2 g	1/8 Sc	
	-			
H. J. Merck & Co., Vienenburg.				
GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem. GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem.	20.13 19.44	20.14 19.49	20.10 19.42	Sämtliche Be- stimmungen
Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl EinstrPulver <sup>8</sup> / <sub>4</sub> jähr. Lager	17.28 8.54	17.19 8.59	17.11 8.53	sind nach der Citrat-
	0.02	0.00	0.00	Methode aus- geführt und
Anglo-Continentale.		40.00	40.50	zwar Anfang
Aufgeschl. Peru-Guano	10.58 14.78	10.58 14.61	10.53 14.57	Mai.
H. A. Meyer, Hannover.				
Sup. aus Mexik. Guano Sup. aus Carolina-Phosphat	21.06 14.08	21.11 14.06	21.25 13.98	
•	14.00	14.00	10.00	
E. Güssefeld, Hamburg.	1004	10 75	16.67	
Partie M. 1	16.84 13.01	16.75 12.99	13.02	ļ
J. G. Klamroth, Nienburg.				
Malden-GuSuperph	17.49 18.83	17.57 18.71		
	<u> </u>	l 1	<u> </u>	
Im Mittel	16.00	15.98	15.96	
	1		l	
Albert, Biebrich.	į			
LahnphSuperph. (rötlich) LahnphSuperph. (grau)	11.73 14.21			
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.				
Doppelsup. I	40.72 42.31	40.62 42.16	40.55 42.01	
Doppelsup. II	\$2.01	*2.10	¥2.01	

Laboratorium von Emil Güssefeld, Hamburg.

Herstammung und Bezeichnung der Muster.	Bisheriges Hallenser Ver- p fahren	1/2 stündiges Schütteln	1/4 stündiges Schütteln	Bemerkungen.
H. J. Merck & Co., Vienenburg. GuSup. Okt. 89 mit Doppelsub. gem. GuSup. Febr. 90 mit Dokpelsub. gem. Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl. EinstrPulver 3/4 jähr. Lager  Anglo-Continentale. Aufgeschl. Peru-Guano	20.01 19.60 16.58 8.52	20.00 19.47 16.78 8.42	19.50 16.76 8.44	stimmungen sind nach der Molybdän- Methode aus- geführt.
Aufgeschl. Somme-Phosphat  H. A. Meyer, Hannover.  Sup. aus Mexik. Guano	14.63 21.05 13.80	14.55 20.80		Die Zahlen sind Mittel- Werte aus 2 gut überein- stimmenden Befunden.
E. Güssefeld, Hamburg.  Partie M. 1	16.70 13.00	16.70 12.92	16.73 12.89	
Apatit-Superph	15.44	15.40	15.88	
Albert, Biebrich.  LahnphSuperph. (rötlich)  LahnphSuperph. (grau)  Müller, Packardt & Co., Wetzlar.  Doppelsup. 1			;	

Laboratorium von J. G. Klamreth, Nienburg a. d. W.

n==				
	a.	b.	c.	
Herstammung und Bezeichnung	Ser Ver	ses u	age u	
3	Bisheriges Hallenser Verfahren	1/2 stündiges Schütteln	/stundiges Schütteln	Bemerkungen.
der Muster.	ishe fah	stű	stf.	
	Hal	7,00	702	
H. J. Merck & Co., Vienenburg.				
GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem.	20.40	20.40	20.38	
GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem. Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl	19.59 17.09	19.57 17.02	19.60 17.03	
EinstPulver <sup>8</sup> /4 jähr. Lager	8.58	8.57	8.56	
Anglo-Continentale.				
Aufgeschl. Peru-Guano	10.60			
Aufgeschl. Somme-Phosphat	14.74	14.71	14.73	
H. A. Meyer, Hannover.				
Sup. aus Mexik. Guano	21.02	21.02		
Sup. aus Carolina-Phosphat	14.02	14.00	14.00	
E. Güssefeld, Hamburg.				
Partie M. 1	17.01	17.00		
Partie Q	12.83	12.84	12.81	
J. G. Klamroth, Nienburg.				
Malden-GuSuperph	17.82 19.12	17.80	17.83	
Apatit-Superph	19.12	19.10	19.12	
Im Mittel	16.07	16.05	16.0 <b>6</b>	
				·
Albert, Biebrich.				
LahnphSuperph. (rötlich) LahnphSuperph. (grau)	9.01 13.72	9.00 13.72	9.03 13.70	
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.				
Doppelsup. I	41.50	41.09	41.10	
Doppelsup. II	42.38	42.03	42.02	

Laboratorium von H. J. Merck & Co., Hamburg.

	a.	b.	c.	
Herstammung und Bezeichnung	Ver-	ges n	ges In	
-	erig ser ıren	indi	stündiges Ichütteln	Bemerkungen.
der Muster.	Bisheriges Hallenser Ver fahren	/ <sub>2</sub> stündiges Schütteln	stt. Schi	
	H	1,	1	
H. J. Merck & Co., Vienenburg.				
GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem. GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem.	20.10 19.28		20.12 19.30	Sämtliche Be- stimmungen
Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl EinstrPulver 3/4 jähr. Lager	16.60 8.35	16.50 8.44	16.50 8.40	sind nach der Molybdän-
	0.00	0.22	0,120	Methode aus- geführt.
Anglo-Continentale.	10.43	10.46	10.48	gerunrt.
Aufgeschl. Peru-Guano Aufgeschl. Somme-Phosphat	14.65			
H. A. Meyer, Hannover.				
Sup. aus Mexik. Guano	20.70			
Sup. aus Carolina-Phosphat	13.95	13.87	13.81	
E. Güssefeld, Hamburg.		l		
Partie M. 1	16.96 12.93			
•	12.00	10.10	20.00	<u> </u>
J. G. Klamroth, Nienburg.				1
Malden-GuSuperph	=	=	=	
Im Mittel	15.40	15.47	15.42	
•			İ	
Albert, Biebrich.				
LahnphSuperph. (rötlich) LahnphSuperph. (grau)	10.40 13.84		10.26 13.70	I
Müller, Packardt & Co., Wetzlar.				
Doppelsup. 1	41.11			
Doppelsup. II	42.40	42.21	42.18	
	1	1	1	ı

#### Laboratorium von Müller, Packard & Co., Wetzlar.

Herstammung und Bezeichnung der Muster.	Bisheriges Hallenser Ver- p fahren	1/2 stündiges e Schütteln	1/4 stündiges Schütteln	Bemerkungen.
H. J. Merck & Co., Vienenburg. GuSup. Okt. 89 mit Doppelsup. gem.	19.78	19.68	19.67	Sämtliche Be-
GuSup. Febr. 90 mit Doppelsup. gem. Aruba-Sup. Febr. 90 aufgeschl EinstrPulver <sup>8</sup> / <sub>4</sub> jähr. Lager	19.30 16.69 8. <b>53</b>	19.22 16.82 8.54	19.17 16.67 8.50	stimmungen sind nach der Molybdän- Methode aus- geführt.
Aufgeschl. Peru-Guano	10.39 14.55	10.41 14.55	10.30 14.42	Die Zahlen sind Mittel- Werte aus 2 gut überein- stimmenden Befunden.
Sup. aus Mexik. Guano Sup. aus Carolina-Phosphat	20.69 13.79	20.66 13.73	20.67 13.76	
E. Güssefeld, Hamburg.  Partie M. 1	16.53 12.92	16.54 12.90	16.50 12.90	
J. G. Klamroth, Nienburg.  Malden-GuSuperph	_	=	_ _	
Im Mittel	15.82	15.81	15.26	
Albert, Biebrich.  LahnphSuperph. (rötlich)	9.65	9.79	9.77	
LahnphSuperph. (grau)	13.86	13.84	13.72	
Doppelsup. $I$	40.61 42.30	40.70 42.30	40.67 <b>42.0</b> 5	

#### Veränderungen im Verbande etc.

Die landwirtschaftliche Versuchs-Station für den Kreis Unterfranken zu Würzburg ist dem Verbande im April 1891 wieder, und die Kgl. Samenkontrol-Station zu Hohenheim im Mai 1891 neu beigetreten.

Als Nachfolger des verstorbenen Geh. Regierungs-Rat Dr. W. Henneberg in der Leitung der landwirtschaftl. Versuchs-Station zu Göttingen wurde Herr Professor Dr. F. Lehmann ernannt.

Herr Dr. Th. Pfeiffer hat seine Stellung als Vorstand der landwirtschaftlichen Kontrol-Station zu Göttingen am 1. März 1891 niedergelegt und ist einem Rufe als Agrikultur-Chemiker der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft in Berlingefolgt.

Nachfolger Dr. Pfeiffer's in der Leitung der Kontrol-Station Göttingen ist Herr Dr. G. Kalb.

Die Leitung der landwirtschaftlichen Versuchs-Station für den Kreis Unterfranken zu Würzburg ist am 1. März 1891 Herrn Dr. Theodor Omeis, früher Assistent an der landwirtschaftlichen Versuchs-Station zu Münster, übertragen worden.

Zum Abteilungsvorstand der Weinbau-Versuchs-Station zu Würzburg, einer Spezialabteilung der landwirtschaftl. Versuchs-Station daselbst, wurde Herr Kgl. Reallehrer Dr. C. Fullernannt.

#### Personal - Notiz.

Dem Vorstande der Samenkontrol-Station zu Danzig, Herrn Ökonomierat Dr. P. Oemler, wurde vom König von Preussen der Rote Adlerorden vierter Klasse verliehen.

### Untersuchungen über Kohlenhydrate.

## A. Einleitung. Über die "stickstofffreien Extraktstoffe" oder "sog. Kohlenhydrate" der Pflanzenstoffe.

Von

#### B. TOLLENS.

Zur Analyse von Pflanzenstoffen wird bis heute meistens Henneberg's "Weender Methode" angewandt, und besonders durch Benutzung dieser Methode ist die jetzt vorhandene ausgebreitete Kenntnis der verschiedensten Nahrungs- und Futtermittel gewonnen.

Das Wesen der Weender Methode ist bekanntlich die Bestimmung der Prozente an Fett, Proteïn, Rohfaser, Asche in der betr. Substanz, worauf die so erhaltenen Zahlen von 100 abgezogen werden, und das Fehlende als die Prozente an "stickstofffreien Extraktstoffen" aufgeführt wird.

Man muss hierbei zunächst dessen eingedenk sein, dass die Prozentzahl der "stickstofffreien Extraktstoffe" sämtliche Fehler in sich birgt, welche bei der Bestimmung der übrigen Stoffe, etwa der Rohfaser 1), (Holzfaser) vorgekommen sein mögen, denn der obige Wert ist eben nur der Rest, welcher nach der Bestimmung der direkt gefundenen Stoffe bleibt.

Der Name "stickstofffreie Extraktstoffe" ist von Henneberg in dem Bewusstsein, dass diese Stoffe sehr gemengter Art sein können, recht zweckmässig gewählt worden, denn sie begreifen in sich, wie sich aus der Art ihrer Bestimmung ergiebt, alles

<sup>1)</sup> Über Rohfaser ist bekanntlich viel gearbeitet worden. Hier möge auf die Arbeiten von Fr. Schulze, Dietrich und Konie (Vers.-Stat. Bd. XIII, S. 222, Bd. XVI, S. 415) Kern, Hoffmeister u. A. hingewiesen werden. In neuester Zeit hat E. Schulze in zahlreichen Mitteilungen wieder gezeigt, dass in der Rohfaser ausser der eigentlichen Cellulose manche andere Stoffe vorhanden sind.

in verdünntem Alkali und Säure, Alkohol und Äther lösliche, was nicht Rohfaser, Fett, Proteïn oder Asche ist.

Zum grossen Teil bestehen sie jedenfalls aus Kohlenhydraten, denn, wenn Stärke, Zucker, Gummi in den
Pflanzenstoffen vorhanden sind, gehen diese in Lösung und
werden als "stickstofffreie Extraktstoffe" bestimmt, und, da in
vielen Pflanzenteilen diese als Typen der Kohlenhydrate bekannten Substanzen einen sehr grossen Prozentsatz ausmachen,
so fällt ihre Zahl meist mehr oder weniger genau mit der Zahl
der "stickstofffreien Extraktstoffe" zusammen, und man ist wohl
deshalb noch weiter gegangen und hat die auf obige Weise
gefundenen Prozente als Prozente an "Kohlenhydraten" bestimmt.

Wenn dies auch in sehr vielen Fällen, so bei reifen stärkereichen Körnerfrüchten, leidlich stimmt, so ist in anderen Fällen die Bezeichnung "Kohlenhydrate" doch entschieden zu verwerfen, denn es können ausser den wirklichen Kohlenhydraten, wie Stärke, Zucker, Gummi, noch manche andere Substanzen darin vorhanden sein.

In der That sind in einigen Fällen verschieden grosse Zahlen gefunden worden, als einerseits durch die Weender indirekte Differenzmethode die "stickstofffreien Extraktstoffe" und andererseits durch Umwandlung in Zucker und Bestimmung des letzteren mit Fehling'scher Lösung die Kohlenhydrate direkt bestimmt wurden. So haben z. B. WASHBURN und Tollens 1) zwar bei reifen Körnern von Süssmais kaum Differenzen zwischen den auf beide Weisen gefundenen Zahlen gefunden, bei unreifen Körnern jedoch beliefen sich die Differenzen auf gegen 20 % der Ausgangssubstanz, d. h. es wurden z. B. nach der Weender Methode 57.2 % stickstofffreie Extraktstoffe und nach direkter Methode 37.12 % Stärke, Gummi, Zucker gefunden. In dem Berichte von P. Collier<sup>2</sup>) über Untersuchung des Sorghums findet sich auf S. 499 die Angabe, dass die Bestimmung der stickstofffreien Extraktstoffe einerseits und der wirklichen Kohlenhydrate andererseits Differenzen von 17.56 resp. 19.44 % ergeben haben, und beim Untersuchen von Mais hat sich eine Differenz von 4.33 % gezeigt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Journ. f. Landwirtschaft, Bd. XXXVII, 1889, S. 510, 517. Ann. Chem. 257, S. 159.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Report of the Commissioner of Agriculture for the years 1881 and 1882, Washington 1882.

Da bei der direkten Methode die Bestimmung der Kohlenhydrate durch Beobachtung der Reduktionskraft der mit verdünnter Säure erhitzt gewesenen Substanz gegen Fehling'sche Lösung geschieht, so müssen also in den Fällen, in welchen durch die direkte Methode weniger Kohlenhydrat gefunden wird, als mittelst der Weender Methode sich an "stickstoffhaltigen Extraktstoffen" ergiebt, Substanzen gegenwärtig gewesen sein, welche durch Erhitzen mit Säuren zwar löslich aber nicht in reduktionsfähige Substanzen umgewandelt werden, und welche somit keine Kohlenhydrate sind.

Dies ist wohl zu beachten, aber auch noch etwas anderes zu bedenken.

Wenn auch nachgewiesen oder angenommen wird, dass alle Stoffe, welche bei der Behandlung des analysierten Materials mit verdünnter Säure sich lösen, in Fehling'sche Lösung reduzierende Stoffe umgewandelt werden, und dass sie auch die prozentische Zusammensetzung und annähernd die Eigenschaften der wirklichen Kohlenhydrate haben, so ist damit noch nicht bewiesen, dass sie, sei es ganz oder teilweise, auch wirkliche echte Kohlenhydrate sind, denn es haben neuere Forschungen gezeigt, dass die als "Zuckerarten" beschriebenen Stoffe z. T. nicht den wahren Kohlenhydraten angehören. Sie können zwar die prozentische Zusammensetzung z. B. des Traubenzuckers (Stärkezucker, Dextrose) und auch die meisten Eigenschaften desselben haben, aber doch ganz verschieden von demselben sein; und hierher gehören die Penta-Glykosen oder Pentosen. von welchen in der unten folgenden Abhandlung G die Rede sein wird.

Die Penta-Glykosen (Arabinose und Xylose) von der Formel  $C_5\,H_{10}\,O_5$ , und ihre Derivate sind, wie näher bewiesen werden wird, in der Natur sehr verbreitet, und gerade in den als Nahrungsmittel für Menschen und Tiere benutzten Pflanzenstoffen häufig vorhanden, und deshalb müssen ihr Studium und ihre analytische Bestimmung von grossem Interesse sein, umsomehr, als noch nicht bekannt ist, wie sich diese Stoffe als Nährmittel verhalten.

Ferner ist denkbar, dass ausser den eben erwähnten reduzierenden Stoffen auch noch andere gar nicht zu den Zuckerarten gehörende Substanzen mit reduzierenden Eigenschaften, z. B. gewisse aromatische Aldehyde oder Alkohole, entstehen.

Trotz aller dieser Bedenken bleibt die "Weender Methode, als vorläufiges Mittel der Untersuchung von vegetabilischen Stoffen stets von grösstem Nutzen, und noch auf längere Zeit wird sie ihrer Bequemlichkeit und allgemeinen Anwendbarkeit halber beibehalten werden, aber man muss immer im Auge behalten, dass die Werte, welche sie in Hinsicht der Rohfaser und der "stickstofffreien Extraktstoffe" liefert, keine absolute sich auf reine Stoffe beziehende Zahlen sind, sondern solche, welche (mehr oder weniger genau) ganze Kategorien von Stoffen umfassen.

Es ist somit sehr wünschenswert, im allgemeinen und speziell in analytischer Beziehung die als "N-freie Extraktstoffe" zusammengeworfenen Kohlenhydrate und ihnen ähnlichen Substanzen näher zu studieren.

Dies kann jedoch nur geschehen, wenn die Kenntnis der Einzelstoffe dieser Gruppe fortschreitet, und die genaue Erforschung der Kohlenhydrate ist in der That das Bestreben der Jetztzeit. Nicht nur die qualitative Prüfung von Kohlenhydraten sondern auch die quantitative Bestimmung der einzelnen Zuckerarten und die Auffindung bisher nicht bekannt gewesener Kohlenhydrate sind die Frucht dieser Bestrebungen.

In den folgenden Abhandlungen werde ich möglichst kurz und im Zusammenhange die von mir mit einer Reihe von Mitarbeitern im agrik.-chem. Laboratorium in Göttingen gewonnenen, zum Teil an verschiedenen Orten veröffentlichten Resultate, welche mit den oben skizzierten Fragen in Verbindung stehen, und neueren Datums sind, bringen.

Es kommt darauf an, beim Studium von Pflanzenstoffen in betreff der etwa vorhandenen Kohlenhydrate nachzuweisen:
1. ob die Stoffe überhaupt wahre (Hexa-) Kohlenhydrate enthalten (s. Abh. B); 2. ob sie Dextrose (Abh. C); 3. ob sie Galaktose (Abh. D); 4. ob sie Lävulose (Abh. E); 5 ob sie etwa noch andere Kohlenhydrate, besonders Mannose (Abh. F); 6. ob sie Penta-Glykosen, d. h. Arabinose oder Xylose, enthalten (Abh. G); und ferner ist es die Aufgabe der Chemiker, womöglich diese Stoffe quantitativ zu bestimmen.

#### B. Über die Entdeckung von wahren Kohlenhydraten im allgemeinen durch die Lävulinsäure-Reaktion.

Von

#### Dr. C. WEHMER und Prof. B. TOLLENS.

Nachdem von v. Grote und Tollens¹) aus Rohrzucker mit Schwefelsäure Lävulinsäure erhalten war, wurden recht verschiedene Kohlenhydrate in dieser Hinsicht studiert, und Lävulinsäure aus Dextrose und Lävulose (v. Grote, Kehrer, Tollens), Inulin, Stärke (v. Grote, Tollens), Gummi arabicum, Filtrierpapier, Tannenholz, Carragheen-Moos (Bente), Lävulin (Dieck, Tollens), Milchzucker (Rodewald, Tollens), Galaktose (Kent, Tollens), Raffinose (Rischbieth, Tollens) hergestellt, und auch in anderen Laboratorien wurde diese Säure erhalten, so von Wallach²) aus Irisin, von E. Fischer und Hirschberger ³) aus Mannose; Conrad und Guthzeit⁴) untersuchten quantitativ die hierbei entstehenden Mengen von Humin, Lävulinsäure und Ameisensäure.

Da die oben aufgeführten Stoffe, in welchen zweifellos Kohlenhydrate vorkommen, sämtlich Lävulinsäure gegeben hatten, war wahrscheinlich, dass alle wahren Kohlenhydrate diese Säure liefern; dies war jedoch noch genauer zu beweisen, und andererseits war, falls diese Reaktion zur Erkennung der Kohlenhydrate dienen sollte, zu beweisen, dass aus Stoffen, welche nicht Kohlenhydrate sind oder enthalten, bei gleicher Behandlung Lävulinsäure nicht zu gewinnen ist.

Dies ist von Wehmer und Tollens 5) ausgeführt.

Es wurden stets 5 oder 10 g der betr. Substanzen mit dem 4—5 fachen Gewicht an Salzsäure von 1.09 bis 1.10 sp. Gew. gegen 20 Std. im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Substanzen befanden sich dabei in einem Kolben mit Kork oder Gummistöpsel und einem diesen durchsetzenden 1 m langen, oben offenen Glasrohr, welches als Kühler diente, oder aber in einem Kolben mit angeschmolzenem ebenso langem Rohre.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Eine Zusammenstellung der betr. Citate findet man in der Abh. von Wehmer und Tollens. Ann. Chem. 243, S. 315.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, S. 369.

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22, S. 370.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 18, S. 439, 2905; 19, S. 2569, 2575.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Ann. Chem. 243, S. 315.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde die bei Anwesenheit von Kohlenhydrat viel Humin enthaltende Lösung filtriert und dies Filtrat viermal mit Äther ausgeschüttelt, um die eventuell entstandene Lävulinsäure in Lösung zu bringen. Nach dem Abdestillieren des abgehobenen und filtrierten Äthers wurde der sirupförmige Rückstand einige Zeit in einem Schälchen erwärmt, um die noch vorhandene Ameisensäure zu vertreiben. darauf in Wasser gelöst, und mit Zinkoxyd erwärmt, filtriert und verdunstet, worauf bei Anwesenheit erheblicher Mengen Lävulinsäure bald lävulinsaures Zink krystallisiert. Dies wird durch Pressen, Umkrystallisieren mit Kohle, Auswaschen mit möglichst wenig Alkohol und Äther gereinigt und darauf in konz. Lösuug mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Das ausfallende lävulinsaure Silber wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Umkrystallisieren mit etwas reiner Tierkohle gereinigt und bildet dann schöne mikroskopische Sechsecke. Diese Krystalle sind sehr charakteristisch und lassen kaum einen Zweifel über die Natur des Salzes. Schliesslich macht man durch Glühen eine Silberbestimmung, um zu sehen, ob die der Formel C<sub>5</sub> H<sub>7</sub> O<sub>8</sub> Ag entsprechenden 48.43 % Silber darin sind. Auf die eben beschriebene Weise haben wir bei Anwendung von je 5 g Substanz aus Dextrose, Stärke, Sorbin, sowie aus Salicin und Amygdalin und ferner dem Safte der Kartoffeln, also aus Substanzen, welche den echten Kohlenhydraten angehören oder, wie die Glycoside, solche hydrolytisch liefern, lävulinsaures Silber bekommen.

Auch Mannose liefert Lävulinsäure, wie E. Fischer und Hirschberger (s. o.) angeben. Dr. Jackson hat dies vor kurzem im Göttinger agrik.-chem. Laboratorium mit 5 g Mannose bestätigt gefunden (s. Abh. F).

Aus Substanzen, welche den Kohlenhydraten zwar nahestehen, welche aber verschiedene Konstitution haben und demzufolge nicht dazu gerechnet werden, so aus Inosit und Isosaccharin, haben wir dagegen, ebenso wie früher Hermann und Tollens¹) aus Saccharin, keine Lävulinsäure bekommen. Ebensowenig aus einigen Stoffen, deren Zusammenhang mit den, Kohlenhydraten mindestens zweifelhaft war: Karmin, Santonin Tannin und schliesslich Piperinsäure.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 18, S. 1333.

Die reinen Eiweissstoffe Kaseïn und Fibrin sowie Elastin (Nackenband) haben keine Lävulinsäure gegeben, Chondrin (Rippenknorpel), aus welchem früher schon zuckerartige Stoffe hergestellt waren, lieferte dagegen bei Verarbeitung grösserer Mengen etwas Lävulinsäure.

Es folgt aus dem soeben citierten sowie aus den oben ausgeführten Untersuchungen, dass die Lävulinsäure-Reaktion eine recht brauchbare ist, um zu entscheiden, ob eine Substanz von manchen Eigenschaften der Kohlenhydrate in Wahrheit zu den letzteren zu rechnen ist oder nicht, und man kann sie sogar benutzen, um zu finden, ob Kohlenhydrate oder Zucker als Beimischung anderer Stoffe vorhanden sind, doch ist hierbei zu bedenken, dass erstens die Kohlenhydrate leider nur geringe Mengen Lävulinsäure geben, indem ein grosser Anteil des Kohlenhydrates unter Abscheidung von Huminsubstanz andere Zersetzungen erleidet, und zweitens, dass die Gewinnung der Lävulinsäure durch Ausschüttelung mit Äther nur unvollständig ist. So kann es kommen, dass man beim Vorhandensein von nur geringen Beimengungen von Kohlenhydrat in den angewandten 5 oder 10 g Substanz kein lävulinsaures Silber oder nur zweifelhafte Spuren desselben erhält, und wir haben uns ausdrücklich gegen den Schluss verwahrt, dass bei Nichterhaltung von Lävulinsäure gar kein Kohlenhydrat vorhanden gewesen ist; dagegen ist der Schluss, dass in solchen Fällen nur geringe Mengen Kohlenhydrat in der untersuchten Substanz vorhanden gewesen sein können, völlig sicher.

Hierher gehört auch die Untersuchung der sog. Formose oder des Methylenitans, d. h. des Syrups, welcher aus Formaldehyd mit Kalk oder Baryt entsteht. Schon früher hatte Tollens¹) aus dem Methylenitan durch Kochen mit Säure nicht Lävulinsäure sondern Milchsäure erhalten, und dies negative Resultat ist von Wehmer und Tollens völlig bestätigt worden, es steht auch nicht im Widerspruch mit den neuen Forschungen von E. Fischer, welcher die von Loew mitgeteilten Resultate erweiterte und berichtigte, und welcher aus Formaldehyd mit Kalk echte Zuckerarten (Acrose oder inactive Lävulose) erhalten hat, denn die vorhandenen Mengen dieses Zuckers sind stets gering, und die Hauptmasse des Sirups ist anderer Natur.

i) Versuchs-Stationen Bd. XXIX, S. 385.

Arabinose und Xylose hatten wir damals aus Mangel an Material nicht geprüft. Nach den unten folgenden Untersuchungen von Stone, Wheeler und Tollens geben sie keine Lävulinsäure.

# C. Über die Zuckersäure und die Entdeckung von Dextrose in Gemengen von Kohlenhydraten durch die Zuckersäure-Reaktion.

Von

Dr. SOHST, Dr. R. GANS und B. TOLLENS.

Wenn durch die Lävulinsäure-Reaktion erwiesen ist, dass eine Substanz Kohlenhydrat enthält, muss man suchen, das letztere abzuscheiden und durch Beobachtung der Eigenschaften desselben die Identität mit einem der bekannten Kohlenhydrate oder aber die Neuheit desselben nachweisen. Von Wert sind hier besonders die Krystallisation, die Polarisation, das Verhalten zu Fehling'scher Lösung und zu dem von E. Fischer eingeführten Reagens, dem Phenylhydrazin; ferner gewisse Farbenreaktionen und solche Reaktionen, welche sich auf das Verhalten der Zuckerarten zu anderen Reagentien gründen.

Wenn die Reinigung der Zuckerarten nicht völlig gelingt, so giebt die Polarisationsbeobachtung, weil gemengte Stoffe vorliegen, kein entscheidendes Resultat. In diesem Falle und ganz allgemein, wenn es sich darum handelt, schnell zur Kenntnis zu gelangen, ob diese oder jene Glykose vorliegt, wendet man die oben genannten chemischen Reaktionen an, welche bei einer oder bei einigen Glykosen ansprechen, bei den anderen dagegen nicht.

Für Dextrose und für Galaktose sind jetzt bestimmte Reaktionen bekannt, denn es ist Gans und Tollens gelungen, eine solche für die Dextrose aufzufinden, und die von Muntz u. A. benutzte Schleimsäure-Reaktion einiger Kohlenhydrate haben Kent, Rischbieth, Creydt, Hädicke, Gans und Tollens an der Galaktose, dem Milchzucker, der Raffinose u. a. geprüft (s. Abh. D).

Die Reaktion zur Auffindung der Dextrose ist die Überführung der letzteren in Zuckersäure und die Nachweisung der letzteren als Kalium- und Silbersalz, denn

von den bis jetzt bekannten leichter rein zu gewinnenden Glykosen liefert nur die Dextrose beim Oxydieren Zuckersäure, indem die Galaktose bei der gleichen Behandlung
Schleimsäure entstehen lässt und die Lävulose, falls man sie
oxydiert, nach Kiliani keine Säure von der Zusammensetzung
der eben genannten giebt, vielmehr zu einfacher zusammengesetzten Stoffen zerfällt, und auch die Mannose (s. u.) keine
Zuckersäure liefert (s. a. S. 413 Anm.).

Aus Rohrzucker haben schon in sehr früher Zeit verschiedene Chemiker beim Erwärmen mit Salpetersäure Zuckersäure,  $C_6$   $H_{10}$   $O_8$ , erhalten, und die Eigenschaften besonders der Salze dieser Säure gut studiert, doch war es früher nicht gelungen, die Säure krystallisiert und rein zu erhalten, und selbst Heintz 1) beschreibt sie als Gummi. Ferner hat die Bereitung der Zuckersäure häufig Schwierigkeit gemacht.

Sonst und Tollens<sup>2</sup>) haben deshalb unternommen, die Darstellungsmethode der Zuckersäure zu einer sicheren zu gestalten, und haben dann die Zuckersäure, ihre Eigenschaften und Salze, näher studiert.

Am besten geht man von der Stärke aus, welche bei der Hydrolyse bekanntlich nur Dextrose und nicht, wie der Rohrzucker, zugleich die störend wirkende Lävulose liefert.

#### Darstellung der Zuckersäure.

100 g Kartoffelstärke des Handels werden mit 100 g Wasser zu einer gleichmässigen Milch angerührt, in 500 cc Salpetersäure von 1.15 spez. Gew. eingetragen, welche sich in einer Schale befindet, und darauf allmählich im Wasserbade unter Umrühren erwärmt. Die zuerst entstandene Gallerte verflüssigt sich bald. Wenn die Entwickelung roter Dämpfe stärker wird, mässigt man die Wärme und dampft bei etwa 60—70° unter Umrühren ein, bis bräunliche Färbung einzutreten beginnt, und die Salpetersäure verzehrt ist.

Hierauf löst man den Syrup in seinem Volum an Wasser und setzt, indem man stets auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, so lange gepulvertes reines kohlensaures Kalium zu,

Ann. Chem. 51, S. 183. Pogg. Ann. 61, S. 315; 105, S. 235; 106,
 93; 111, S. 165, 291, s. andere Citate in der Abh. von Sohst u. Tollens.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ann. Chem. 245, S. 1.

bis die tiefbraun gewordene Mischung auch nach einiger Zeit auf angefeuchtetem roten Lakmuspapier sich stark alkalisch zeigt.

Hierauf rührt man in das neutrale zuckersaure Kalium starke Essigsäure ein, bis die Masse stark sauer ist und stark nach Essigsäure riecht. Bald scheidet sich saures zuckersaures Kalium als dicker krystallinischer Niederschlag ab. Am folgenden Tage befreit man den Niederschlag durch Absaugen und Pressen oder bei kleinen Mengen (s. u.) durch Streichen auf porösen Thon von Mutterlauge und erhält ihn von gelber Farbe und nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit reiner Tierkohle weiss.

Aus dem sauren zuckersauren Kalium erhält man das Silbersalz, indem man das Kaliumsalz in Wasser löst, mit Ammoniak genau neutralisiert und in eine Lösung von salpetersaurem Silber unter Umrühren giesst. Der bald krystallinisch werdende Niederschlag hat die Formel  $C_6$   $H_8$   $O_6$ .  $Ag_2$  und lässt beim Glühen 50.94  $^{0}/_{0}$  Silber.

Durch Zersetzen des Silbersalzes mit der äquivalenten Menge Salzsäure erhält man die freie Säure, und diese krystallisiert nach dem Eindampfen aus dem entstandenen Syrup aus, und zwar sehr langsam (häufig nicht in Monaten), wenn nichts hinzugebracht wird, schneller, wenn man eine Spur Krystalle von einer früheren Operation einrührt, d. h. die Masse impft. Die entstandenen Krystalle sind nicht die eigentliche Zuckersäure  $C_6H_{10}O_8$  sondern ein Anhydrid oder saures Lakton derselben,  $C_6H_8O_7$ , so dass man sie als Zuckerlaktonsäure bezeichnen kann.

Die Zuckerlaktonsäure schmilzt bei  $130-132^{\circ}$  1), sie reagiert nicht auf Fehling'sche Lösung, sie ist rechtsdrehend, (a) D ist gleich nach der Lösung =  $+38^{\circ}$ , geht aber in einigen Monaten auf  $+22.5^{\circ}$  zurück. Frisch aus den Salzen abgeschiedene nicht krystallisierte Zuckersäure dreht weit schwächer, (a) D =  $9^{\circ}$ , die Drehung vergrössert sich aber beim Stehen auf =  $22.7^{\circ}$ , also auf die obige Zahl.

Die Zuckerlaktonsäure ist durch innere Bindung einer der Carboxylgruppen eine einbasische Säure, beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien liefert sie jedoch Salze der zweibasischen eigentlichen Zuckersäure. Von diesen Salzen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Nach neueren im hiesigen Laboratorium von Dr. Jackson ausgeführten Untersuchungen, wenn sie aus Aceton umkrystallisiert ist, bei 134°.

haben wir das saure Kaliumsalz, das Silbersalz, das saure Ammoniumsalz  $C_6$   $H_9$   $O_8$  .  $NH_4$ , das Magnesiumsalz  $C_6$   $H_8$   $O_8$  . Mg + 3  $H_2$   $O_9$  ein wasserfreies Baryumsalz  $C_6$   $H_8$   $O_8$  . Ba und ein solches mit  $2^3/4$  oder wohl 3  $H_2$  O ûntersucht und beschrieben; von diesen sind in analytischer Hinsicht und für die Nachweisung der entstandenen Zuckersäure besonders das saure Kaliumsalz und das Silbersalz, von welchen oben schon die Rede war, von Wichtigkeit (s. u.), so dass in Hinsicht der übrigen auf die Abhandlung in den Annalen der Chemie verwiesen werden kann.

Ein weiterer Abschnitt der Arbeit von Sonst und Tollens betrifft das Verhalten der Zuckersäure beim Erhitzen mit Salzsäure sowie ihr Verhältnis zur Schleimsäure, und es kann, da zwar chemisch interessante Resultate sich hierbei ergeben haben, aber diese für die analytische Seite bis jetzt nicht zu verwerten sind, dieser Gegenstand hier sehr kurz behandelt und auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Zuckersäure liefert beim Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren ebenso wie die ihr isomere Schleimsäure unter Verlust von Wasser erst Dehydroschleimsäure oder Furfurandikarbonsäure und dann Brenzschleimsäure oder Furfurandiranmonokarbonsäure.

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & \text{$C_6$\,$H$_{10}$\,$O}_8\\ \text{Zuckersäure.} & \text{$D_6$hydro-}\\ \text{Sobleimsäure.} & \text{Wasser.} \\ \text{II.} & \text{$C_6$\,$H$_4$\,$O}_5 & = \text{$C_6$\,$H$_4$\,$O}_3 & + \text{$CO^2$}\\ \text{Dehydro-}\\ \text{sobleimsäure.} & \text{Schleimsäure.} & \text{Schleims} \\ \end{array}$$

Zuckersäurebildung als Reaktion auf Dextrose.

Nachdem auf die oben beschriebene Weise von Sohst und Tollens die Zuckersäure und besonders die beiden in Betracht kommenden Salze, das Kalium- und das Silbersalz, genau untersucht worden waren, konnten wir zur Anwendung dieser Kenntnisse auf die Frage der Entdeckung von Dextrose in Gemengen von Kohlenhydraten oder in Naturprodukten übergehen. Es ist dies von Gans und Tollens 1) geschehen.

Wir haben gesucht, die Operation des Oxydierens von geringen Mengen (5 g) der verschiedenen Kohlenhydrate oder vegetabilischen Stoffe und die Abscheidung der Zuckersäure

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 245, S. 215.

so zu gestalten, dass diese als analytische Methode zur Auffindung der Dextrose dienen kann, und hierbei die Frage studiert, ob auch andere Kohlenhydrate als Dextrose Zuckersäure zu liefern imstande sind.

Wir haben zu diesem Zwecke je 5 g der verschiedenen uns zugänglichen Kohlenhydrate mit 20, 25 oder 30 ccm Salpetersäure von 1.15 spez. Gew. auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme unter Umrühren eingedampft, und besonders, falls sich (bei Gegenwart von Galaktose) die Masse durch Abscheidung von viel Schleimsäure sehr verdickt, nach Zusatz von etwas Wasser wiederholt eingedampft, um die Salpetersäure, welche später hindern würde, möglichst zu zersetzen oder zu vertreiben. Sobald die Salpetersäure genügend zersetzt ist, färbt sich der Rückstand dauernd braunlich. Man verfährt nun wie oben bei der Darstellung der Zuckersäure beschrieben worden ist, d. h. man neutralisiert unter Erwärmen die mit etwas Wasser vermischte Masse mit trocknem zerriebenem kohlensauren Kalium, setzt der dauernd deutlich alkalischen Flüssigkeit konz. Essigsäure zu, dampft nötigenfalls etwas ein und lässt einige Tage stehen.

Gegenwart von Dextrose oder (wie in Das bei Stoffen mit Stärke. Rohrzucker etc.) Dextrose-Gruppen vorhandene saure zuckersaure Kalium hat sich dann ausgeschieden und wird auf porösen Porzellantellern, welche die Mutterlauge aufsaugen, gesammelt. Man löst es in wenig Wasser, lässt wieder krystallisieren und übersprüht das wieder auf poröse Teller gebrachte Salz mittelst eines Verstäubungsapparates mit möglichst wenig Wasser, bis es weiss, rein und so auch frei von etwa zugleich gebildeter Oxalsäure ist. kann das saure zuckersaure Kalium nun wägen und dann in zuckersaures Silber umwandeln und letzteres analysieren. Hierzu verfährt man fast wie oben beschrieben, d. h. man löst es in Wasser, filtriert, neutralisiert mit Ammoniak und setzt salpetersaures Silber hinzu, bis der Niederschlag bleibend wird und bei weiterem Zusatz nicht mehr zunimmt. Man rührt stark um. filtriert, wäscht, trocknet im Dunkeln über Schwefelsäure und analysiert durch Glühen im Porzellantiegel. Zuckersaures Silber enthält 50.94 % Silber.

Auf die beschriebene Weise haben wir mit je 5 g Dextrose und Rohrzucker mit Leichtigkeit zuckersaures

Silber von der richtigen Zusammensetzung erhalten, bei Anwendung von Inulin, Sorbin, Arabinose dagegen nichts. Je 5 g Galaktose gaben gegen 77 % Schleimsäure, dagegen erhielten wir aus den Filtraten von dieser keine bestimmbare Menge Zuckersäure. Aus Milchzucker, welcher bekanntlich Dextrose und Galaktose enthält, erhielten wir gegen 37 % Schleimsäure und aus den Filtraten von dieser zuckersaures Silber.

Auch Mannose liefert mit Salpersäure keine Zuckersäure, wie Dr. Jackson vor kurzem im agrik.-chem. Laboratorium fand; denn die abgedampfte, mit kohlensaurem Kalium und dann Essigsäure versetzte Masse giebt kaum Spuren von Krystallen. Sättigt man statt mit kohlensaurem Kalium mit Kalciumkarbonat, kocht mit Wasser, filtriert, so erhält man wenig Krystalle, aber mit Alkohol viel eines bis jetzt amorphen Kalksalzes, welches einer Metazuckersäure angehören kann. In dem soeben erschienenen Heft 4 der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft teilt E. Fischer auf S. 539 mit, dass sich durch Oxydation der Mannose rechtsdrehende Mannozuckersäure bildet, deren Kalciumsalz pulverig ausfällt, und deren saures Kaliumsalz nicht schwer löslich ist.

Nachdem wir auf diese Weise die Richtigkeit der Voraussetzung, dass Zuckersäure nur beim Vorhandensein von Dextrose entsteht, konstatiert hatten¹), haben wir andere Substanzen auf Zuckersäurebildung geprüft und hier zunächst die Raffinose.

In der Raffinose,  $C_{18}$   $H_{82}$   $O_{16}$  +  $5H_2$  O konnte Dextrose sein, und in der That hat der Versuch mit 5 g Raffinose diese Vermutung bestätigt, denn wir erhielten neben Schleimsäure (s. u.), sowohl zuckersaures Kalium als auch zuckersaures Silber, und genauere Prüfung der aus grösseren Mengen (150 g) Raffinose erhaltenen krystallisierten Zuckerlaktonsäure bestätigte die Identität der letzteren mit der Zuckerlaktonsäure aus Stärke. Dasselbe war mit der Zuckerlaktonsäure aus Milchzucker der Fall.

<sup>1)</sup> Die Bedeutung des oben mitgeteilten wird ferner nicht im geringsten dadurch alteriert, dass E. Fischer in dem soeben erschienen 4. Heft der Ber. d. d. ch. Ges. auf S. 527 mitteilt, dass zwei künstlich erhaltene Substanzen die Gulonsäure und die Gulose beim Oxydieren Zuckersäure liefern, denn dieselben kommen, soweit bis jetzt bekannt ist, nicht in der Natur vor.

Später¹) haben wir auf dieselbe Weise 2 Schleimarten, den Quittenschleim und den Salepschleim, auf Zuckersäurebildung untersucht und aus dem Quittenschleim kein zuckersaures Silber wohl aber letzteres aus Salepschleim erhalten, als wir 5 g des Schleims mit 30 cc Salpetersäure von 1.15 sp. Gew. eindampften.

Hiernach ist also im Salepschleim ein nicht unbedeutender Anteil an Dextrosegruppen, d. h. an Substanzen, welche bei der Hydrolyse Dextrose liefern, vorhanden, und dies stimmt zu sonstigen Beobachtungen. Im Quittenschleim ist dagegen keine oder nur wenig Dextrosegruppen oder Dextrose gebende Substanz vorhanden, denn beim Vorhandensein erheblicher Mengen der letzteren hätten wir zuckersaures Silber finden müssen.

# D. Über die Entdeckung von Galaktose-Gruppen (Galaktan etc.) in Kohlenhydraten und pflanzlichen Stoffen durch die Schleimsäure-Reaktion.

Von

Dr. W. KENT, Dr. RISCHBIETH, Dr. CREYDT und Prof. B. TOLLENS.

Nachdem in alter Zeit Scheele aus Milchzucker mit Salpetersäure Schleimsäure hergestellt hatte, ist diese Säure aus recht verschiedenen und, wie der Name andeutet, besonders schleimartigen Stoffen erhalten worden, und sicher ist lange ein Zusammenhang dieser Stoffe mit dem Milchzucker vermutet worden.

Nachdem Pasteur angegeben hatte, dass die im Milchzucker vorhandene Glykose, die Galaktose, mit Salpetersäure ebenfalls Schleimsäure liefert und zwar in doppelt so grosser Menge, als jener, lag die Meinung nahe, dass die Galaktose allein die Ursache der Schleimsäurebildung sei, und dass, wenn Schleimsäure aus Produkten der Natur erhalten wird, sie aus darin vorhandener Galaktose oder aus Stoffen stammt, welche hydrolytisch Galaktose liefern, d.h aus Galaktose-Gruppen entsteht, und in der That hat Muntz<sup>2</sup>) aus mancherlei Stoffen, welche Schleimsäure liefern, Galak-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 249 S. 245.

<sup>2)</sup> Comptes rend. 94, S. 453; 102, S. 624.

tose erhalten, Claësson¹) weist auf den Zusammenhang zwischen Galaktose und Schleimsäurebildung aus dem Gummi arabicum hin, und die Untersuchungen, welche R. W. Bauer³), Hädicke, Rischbieth, Weld, Lindsay und Tollens im hiesigen Laboratorium ausgeführt haben (s. u.) sowie diejenigen von E. v. Lippmann³) und besonders von E. Schulze, Steiger sowie Maxwell führen zu demselben Resultate.

So haben E. Schulze und Steiger ) die Gewinnung von Schleimsäure und Galaktose aus den amorphen "Galaktan" genannten Stoffen aus Lupinenschalen und aus der Stachyose ), dem Kohlenhydrate der Stachys tuberifera, sowie (z. T. mit Maxwell ) aus verschiedenen anderen Stoffen beschrieben, und auch das Laktosin von Arth. Maxer?) gehört hierher.

Um die Reaktion der Schleimsäure-Bildung als Reaktion auf die Gegenwart von Galaktose mit einiger Sicherheit benutzen zu können, musste man jedoch die Galaktose selbst und ihr Verhalten, sowie dasjenige ihrer Derivate, speziell dasjenige des Milchzuckers, gegen Salpetersäure in quantitativer Hinsicht genauer studieren.

#### Darstellung von Schleimsäure.

Dies ist von Kent und Tollens <sup>8</sup>) geschehen. Wir haben das Verhältnis, in welchem Milchzucker und Galaktose mit Salpetersäure die beste und sicherste Ausbeute an Schleimsäure liefern, durch eine längere Reihe von Versuchen mit verschiedenen Mengen der Materialien festgestellt, und folgendes angegeben:

100 g Milchzucker, 1200 ccm Salpetersäure von 1.15 spez. Gew. werden in einer Porzellanschale im Wasserbade langsam bis auf 200—250 cc abgedampft; nach dem Erkalten bringt man 200 ccm Wasser zu dem Brei von Schleimsäure, nach einigen Tagen filtriert man letztere ab, wäscht sie gut mit Wasser aus und trocknet sie. So erhält man 37—40 g fast reine Schleim-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 14, S. 1270.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ann. Chem. 238, S. 302.

<sup>8)</sup> Ber. d. d. ch. Ges. 20 S. 1001.

<sup>4)</sup> Landw. Vers.-Stat., Bd. XXXVI, 10, 391.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Ber. d. d. ch. Ges. 23 S. 1692.

<sup>6)</sup> Landw. Vers.-Stat., Bd. XXXVI, S. 15.

<sup>7)</sup> s. Hadicke in Tollens' kurzem Handbuch der Kohlenhydrate S. 160.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. 227, S. 221.

säure, d. 37 bis gegen 40 % des Milchzuckers. Im Gegensatze hierzu hat Galaktose, als sie im selben Verhältnis mit Salpetersäure oxydiert wurde, 74—77 % Schleimsäure gegeben, und hierdurch ist bestätigt worden, dass Galaktose doppelt so viel Schleimsäure liefert als Milchzucker, was genau mit dem Umstande stimmt, dass Milchzucker hydrolytisch zu gleichen Moleculen Galaktose und Dextrose zerfällt, d. h. zur Hälfte aus einer Galaktose-Gruppe besteht.

Die erhaltene Schleimsäure wird durch mehrfaches Auskochen mit etwas Wasser ganz rein erhalten, sie schmilzt bei gegen 213°, wenn man ein Pröbchen in einem 1—2 mm weiten Glasröhrchen im Schwefelsäurebade schnell erhitzt, bis das Thermometer auf ca. 206° steht, und dann bei fortgenommener Flamme die Temperatur langsamer steigen lässt. Erhitzt man dagegen sehr langsam, so schmilzt die Säure schon eher, etwa schon bei 206—208°.

Die Schleimsäure-Methode haben dann Rischbieth, Creydt, Hädicke und Tollens weiter ausgebildet und zu verschiedenen Untersuchungen benutzt.

Schleimsäure-Bildung als Reaktion auf Galaktose.

Zu diesem Zwecke haben wir die Methode noch genauer präcisiert:

5 g der betr. Substanz, 60 cc Salpetersäure von 1.15 sp. G. werden in Bechergläser von ca. 5.7 cm Durchmesser gebracht, in welchen die Flüssigkeit ca. 2.5 cc hoch steht. Man bringt die Bechergläser mit eingesetzten Rührstäben zu 2 oder 3 in ein Wasserbad und erhitzt das Wasser unter zeitweiligem Umrühren der sauren Mischung, bis die letztere zu <sup>2</sup>/<sub>3</sub> verdampft ist, also nur <sup>1</sup>/<sub>8</sub> der ursprünglichen Höhe einnimmt. Die abgedampfte Masse zerrührt man am folgenden Morgen mit 10 cc Wasser, filtriert 24 Stunden darauf auf bei 100° getrocknetem Filter ab, wäscht mit 25 cc Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt <sup>1</sup>).

Diese Methode haben wir zuerst mit Milchzucker und mit Galaktose näher geprüft, indem wir einerseits je 5 g dieser Zucker, andererseits nur je 2.5 g oder 1.25 g derselben anwandten, welche mit soviel Dextrose vermischt waren, dass

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) CREYDT u. TOLLENSE Ann. Chem. CREYDT, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzuck.-Industr. d. d. R. 1887, S. 153.

die Summe des in jeder Operation angewandten Zuckers genau 5 g betrug.

Beim Oxydieren mit Salpetersäure auf die beschriebene Weise wurden nun stets 1) die oben angegebenen Mengen Schleimsäure erhalten, nämlich 36—37.5 % des Milchzuckers und 77 bis 78 % der Galaktose, so dass man als Ausbeute aus Galaktose rund 75 % an Schleimsäure annehmen kann.

Die Raffinose auf diese Weise zu untersuchen, bot besonderes Interesse, und so haben, nachdem Tollens<sup>2</sup>) aus Melasse Raffinose erhalten und mit Rischbieth ihre Identität mit Loiseau's Melasse-Raffinose, sowie mit dem Zucker aus Baumwollsamen (Ritthausen und Böhm) und aus Eucalyptus Manna (Berthelot, Johnston) bewiesen hatte, Rischbieth und Tollens<sup>3</sup>) das Verhalten der Raffinose gegen Salpetersäure genau untersucht.

Als wir Raffinose auf die beschriebene Weise oxydierten, erhielten wir 22.38—23.13  $^{0}/_{0}$  an Schleimsäure, folglich weniger als aus Milchzucker, und diese Zahl stimmt völlig zu derjenigen, welche sich ergeben muss, wenn in der Raffinose eine Galaktose-Gruppe vorhanden ist, denn, ist letzteres der Fall, so muss aus 1 Mol. Raffinose,  $C_{18}H_{82}O_{16}+5H_{2}O_{6}$ , hydrolytisch 1 Mol. Galaktose,  $C_{6}H_{12}O_{6}$ , entstehen, d. h. aus 100 Teilen Raffinose 30.3 Teile Galaktose, und, da letztere 75  $^{0}/_{0}$  ihres Gewichts an Schleimsäure liefert, müssen aus ihr 22.7 T. Schleimsäure entstehen, was vortrefflich zu unseren Versuchen stimmt.

Um obige Schlüsse zur Gewissheit zu erheben, haben ferner Hädicke und Tollens () gesucht, aus Raffinose Galaktose in Substanz herzustellen. Wenn man Raffinose mit Salz- oder Schwefelsäure schwach erwärmt, vermindert sie ihre spez. Drehung ( $\alpha$ ) D von 104.5 o auf die Hälfte, und, wenn man dann noch längere Zeit stärker erhitzt, auf ca.  $^{1}/_{5}$ , nämlich ca. 20 o.

Aus der schwach invertierten Raffinose haben wir Lävulose isoliert (s. u.) <sup>5</sup>), aus der stark invertierten Raffinose krystallisierte dagegen nach dem Entsäuern und Eindampfen

<sup>1)</sup> Wurde nicht genügend abgedampft, so differierten die Zahlen etwas.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 18, S. 26.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 232, S. 185.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 238, S. 308

<sup>5)</sup> Scheibler u. Mittelmaire (Ber. d. d. ch. Ges.) erhielten Melibiose.

Galaktose mit allen ihren Eigenschaften, so dass die auf die Schleimsäurebildung gebauten Schlüsse sich vollständig bestätigt haben.

Nach Erhaltung der beschriebenen Resultate hat CREYDT 1) im obengenannten Laboratorium die obige Methode zur quantitativen Bestimmung der Raffinose in Zuckerfabriks-Melassen angewandt, indem er stets die Menge Melasse, welche annähernd 5 g Trockensubstanz entspricht, also 7—8 g, mit 60 cc Salpetersäure von 1.15 spez. Gew. auf 1/8 Volum abdampfte, mit 10 ccm Wasser zerrührte und nach 2 Tagen mit bestimmten Mengen Wasser auswusch, bei 100 ° trocknete und wog.

Um eine sichere Berechnungsart auf die vorhandene Menge Raffinose zu erhalten, hat Crexpt eine Reihe von Bestimmungen mit je 5 g von Gemengen von Raffinose mit Rohrzucker ausgeführt, in welchen die Raffinose in steigendem Verhältnis vorhanden war. Um die Abscheidung der Schleimsäure möglichst regelmässig und gut zu machen, hat Crexpt zu der oxydierten und mit Wasser zerrührten Masse 0.5 g reine vorher abgewogene Schleimsäure anderer Bereitung gesetzt, welche — ähnlich wie bei übersättigten Lösungen die eingebrachte Substanz gleicher Art — auch hier als Krystallisationspunkt wirkt und die neugebildete Schleimsäure auf sich niederschlägt.

Die in einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Mengen Raffinose gefundenen Mengen Schleimsäure sind in ein Kurvennetz eingetragen, und hieraus ist eine Kurve konstruiert worden, mit deren Hülfe es möglich ist, den jeder Ausbeute an Schleimsäure entsprechenden Prozentsatz an Raffinose in der Melasse oder dem Raffinosezucker zu finden.

Auf diese Weise untersucht, haben verschiedene Melassen aus Strontian-Zuckerfabriken Gehalte von  $16-20 \, ^{\circ}/_{\circ}$  Raffinose gezeigt  $^{\circ}$ ).

<sup>1)</sup> Vereins-Zeitschrift 1887, S. 153; 1888, S. 972 Dissertation von Erlangen, Hildesheim 1888.

<sup>3)</sup> Gleichzeitig mit dieser Schleimsäure-Methode hat CREYDT in Göttingen eine andere optische Methode (Dissertation von R. CREYDT, Hildesheim 1888, Vereins-Zeitschrift 1887, S. 153) zur Untersuchung von Zucker und Melasse auf Raffinose ausgearbeitet, welche in leichter Modifikation jetzt im neuen Zuckergesetz vorgeschrieben ist. Die Methode gründet sich darauf, dass die Veränderung, welche die Polarisation der Zuckerprodukte beim Erwärmen mit Salzsäure, also bei der Inversion oder Hydrolyse,

Hädicke, R. W. Bauer und Tollens¹) haben die Schleimsäure-Methode zur Auffindung von Galaktose-Gruppen im Carragheen-Moos angewandt. Sie haben je 5 g der genannten Alge mit 60 ccm Salpetersäure von 1.15 spez. Gew. auf ¹/8 Volum abgedampft, das ausgeschiedene Gemenge von Schleimsäure mit oxalsaurem Kalk und anderen Substanzen abfiltriert und ausgewaschen und darauf die Schleimsäure durch Digestion mit Ammoniak herausgezogen. Die ammoniakalische Lösung wurde verdunstet, dann mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte versetzt, die abgeschiedene Schleimsäure abfiltriert, gewaschen, gewogen. So erhielten wir 21—22 °/0 des Mooses an Schleimsäure, was, da Galaktose 75 °/0 ihres Gewichts an Schleimsäure liefert, ca. 28 °/0 Galaktose-Gruppen im Carragheen-Moos anzeigt.

Wir haben gesucht, die Galaktose in Substanz aus Carragheen-Moos abzuscheiden, und dies ist in der That durch Krystallisation aus dem hydrolytisch erhaltenen Auszuge des Mooses gelungen, denn, als 500 g Moos mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Lösung entsäuert, verdunstet und mit Alkohol etc. gereinigt wurde, krystallisierte Galaktose mit allen ihren Eigenschaften heraus.

In neuester Zeit haben Weld, Lindsay und Tollens<sup>2</sup>) aus den Substanzen der sogenannten Sulfitlauge der Holz-Cellulose-Fabriken durch Oxydation mit Salpetersäure etwas Schleimsäure isoliert und so bewiesen, dass durch Extrahieren des Holzes mit saurem schwefeligsaurem Kalk Galaktose-Gruppen in Lösung gehen. Die Genannten haben gefunden, dass, wenn man, wie z. B. beim Carragheen-Moos, eine unreine mit oxalsaurem Kalk etc. vermischte Schleimsäure erhält, aus welcher man die Schleimsäure extrahieren muss, man hierzu sicherer kohlensaures Natrium oder kohlensaures

erleidet, beim Rohrzucker und bei der Raffinose ganz verschieden und zwar bei der letzteren viel geringer als beim Rohrzucker ist. Aus den Zahlen der Polarisation vor und nach dem Erwärmen mit Salzsäure (der Inversion) findet man dann den Prozentsatz an Rohrzucker und Raffinose.

Nähere Angaben über diese Methode und die von Herzfeld angebrachten Änderungen möge man in Creydt's und Herzfeld's Abhandlungen und in den Ausführungen zum Zuckergesetz nachsehen, da in dieser Abhandlung, welcher die Auffindung der Zuckerarten durch chemische Reaktionen zu Grunde liegt, der Raum hierfür fehlt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 238, S. 302. 2) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23, S. 2990.

Ammonium statt Ammoniak anwendet, welches die Schleimsäure nicht so gut aus dem Kalksalz haltenden Gemenge auszieht.

Augenblicklich ist Herr Rudolph im agr.-chem. Laborat. in Göttingen beschäftigt, eine Reihe von Nahrungs- und Futtermitteln, sowie von schleimigen Stoffen auf die Gegenwart von Galaktose-Gruppen mittelst der Schleimsäure-Methode zu untersuchen. Wir hoffen, bald Näheres hierüber berichten zu können.

Durch alle mitgeteilten Thatsachen ist festgestellt, dass die Abscheidung von Schleimsäure sicher die Gegenwart

von Galaktose-Gruppen anzeigt.

Über die Form, in welcher die Galaktose-Gruppen vorhanden sind, erfährt man natürlich durch die Schleimsäure-Reaktion nichts, da das ursprüngliche Molekül völlig zerstört wird. Die Galaktose kann als solche, ferner in anderer krystallisierten Verbindung wie als Milchzucker oder Raffinose oder aber in amorpher Verbindung als Galaktan vorhanden sein; es ist hier u. a. an die Untersuchungen von Muntz und besonders E. Schulze zu erinnern.

### E. Über die Entdeckung von Lävulose-Gruppen in Kohlenhydraten, z. B. in der Raffinose.

Von
Dr. J. HÄDICKE und Prof. B. TOLLENS.

Zur Entdeckung von Lävulose ist leider noch keine chemische Methode, welche den für Dextrose und Galaktose beschriebenen an die Seite gesetzt werden kann, bekannt. Beim Oxydieren mit Salpetersäure zerfällt nach Kiliani 1) die Lävulose unter Angabe von Kohlenstoff, und es entstehen Produkte wie Weinsäure, Traubensäure, Glykolsäure, Oxalsäure, welche wenig charakteristisch sind.

Man könnte das im Vergleich mit Dextrose und Galaktose sehr leicht eintretende Zerfallen der Lävulose zu Lävulinsäure, Ameisensäure, Huminstoffen, (welche schon v. Grote und Tollens bemerkten, und welche den Grund zu dem Namen Lävulinsäure gegeben hat), d. h. die schnell entstehende

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 205, S. 163. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 14, S. 2530.

Bräunung und Zerstörung beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder schwacher Salzsäure, (welche Sieben 1) zur Bestimmung von Lävulose neben Dextrose benutzt), als Reaktion anwenden, doch ist dies wenig sicher, da diese Schwärzung auch mit anderen Stoffen eintreten kann.

Vielfach erprobt habe ich eine von Seliwanoff<sup>2</sup>) angegebene Farbenreaktion, und ich kann sie für besondere Fälle empfehlen. Erwärmt man gelinde eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Lävulose mit etwas Resorcin<sup>3</sup>), so tritt bald eine feuerrote Färbung auf, welche, falls die ursprüngliche Lösung farblos war, nicht zu verkennen ist, und welche mit anderen Kohlenhydraten als Lävulose, wenigstens mit Dextrose, Galaktose und nach meinen Beobachtungen auch mit Mannose sowie den Penta-Glykosen nicht eintritt<sup>3</sup>).

War die ursprüngliche Lösung gelb, so ist die Reaktion weniger schön, und bei starker vorhandener Färbung kann sie verdeckt werden.

Die Reaktion tritt mit Rohrzucker und mit Inulin ebenso schön ein, wie mit Läyulose, und auch mit Raffinose ist sie sehr gut zu erhalten.

Daraus, dass die Raffinose die genannte Färbung liefert, ist zu schliessen, dass die Raffinose eine Lävulose-Gruppe enthält, und dies stimmt zusammen mit dem Resultate der Untersuchung von Hädicke und Tollens<sup>4</sup>), wonach sich aus schwach invertierter Raffinose mittelst Alkohol und Äther ein nicht krystallisierender stark und annähernd wie Lävulose

<sup>1)</sup> Zeitschr. des Vereins für Rübenz.-Indust. d. d. R. 1884, S. 837.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Geseilsch. 20, S. 181.

 $<sup>^3</sup>$ ) Am bequemsten hält man sich als Resorcin-Reagens eine Mischung von

<sup>1/2</sup> g Resorcin,

<sup>30</sup> ccm Wasser,

<sup>30</sup> ccm Salzsäure von 1.19 spez. Gew.

in einer Stöpselflasche vorrätig, giebt etwas derselben zu der zu prüfenden Lösung und erhitzt sehr langsam auf kleiner Flamme. Die zu prüfende Lösung muss, wie ich finde und wie dies weiter unten bei den Penta-Glykosen beschrieben ist, vorher mit ihrem Volum an rauchender Salzsäure versetzt sein.

Mit Sorbose (Sorbin) entsteht durch das Resorcin-Reagenz eine ganz ähnliche Färbung, und eine noch schönere, mehr ins Kirschrote sich ziehende Färbung tritt mit roher Formose, d.h. dem aus Formaldehyd und Kalk entstehenden, Fehling'sche Lösung reduzieren den Syrup auf.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 238, S. 308.

linksdrehender Glykose-Sirup isolieren lässt, so dass wir schon vor einigen Jahren erklärt haben, Lävulose sei in der Raffinose enthalten; dies ist vor kurzem von Passmore 1) bestätigt worden.

Im Laufe des obigen Referates ist bei der Dextrose, der Galaktose und der Lävulose von der Raffinose die Rede gewesen, und wie angegeben, ist es gelungen, die Reaktion der drei Glykosen und auch die Abscheidung von Galaktose und von Lävulose in Substanz aus der Raffinose zu erreichen. Es folgt daraus, dass die Raffinose aus 3 verschiedenen, 6 Atome Kohlenstoff haltenden Gruppen besteht, und dass sie nach folgendem Schema bei der vollständigen Hydrolyse zerfällt:

 $C_{18} H_{32} O_{16} + 2 H_{2} O = C_{6} H_{12} O_{6} + C_{6} H_{12} O_{6} + C_{6} H_{12} O_{8}$ Raffinose. Dextrose. Galaktose. Lävulose.

### F. Über die Mannose.

Von

Prof. B. TOLLENS mit Dr. J. B. LINDSAY und Dr. L. JACKSON.

Zu den drei einfachen Glykosen, C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> O<sub>6</sub>, Dextrose, Galaktose, Lävulose, ist (ausser den inaktiven oder entgegengesetzt drehenden Modifikationen dieser Stoffe, welche vor kurzem von E. Fischer hergestellt sind) als neue unzweifelhafte Glykose mit 6 Atomen Kohlenstoff die von E. Fischer und Hirschberger<sup>2</sup>) durch Oxydation von Mannit erhaltene, von Gans und Tollens<sup>8</sup>) aus dem Salep und von Reiss<sup>4</sup>) aus vielen vegetabilischen Substanzen mit verdickten Zellwänden hergestellten Mannose, welche von Reiss zuerst wegen ihres Vorkommens in Samenarten Seminose genannt worden war, gekommen.

E. Fischer hat im Phenylhydracin das Mittel zur Auffindung und Isolierung der Mannose geliefert, und wir können Fischers's Beobachtungen völlig bestätigen.

Mannose liefert entgegengesetzt den übrigen Glykosen, welche sich ganz verschieden verhalten, schon in verdünnter

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1891 I, S. 575.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 21, S. 1805.

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 21, S. 2150; 22, S. 369.

<sup>4)</sup> Landw. Jahrb. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22, S. 609.

Lösung und in der Kälte oder in sehr gelinder Wärme mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydracin einen wenig gelb gefärbten in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, das Mannose-Phenylhydrazon,  $C_{12}$   $H_{18}$   $N_2$   $O_5$ , welches nach folgender Gleichung

Diese Reaktion ist sehr brauchbar, und man sieht den Niederschlag entstehen, falls man eine Probe der auf Mannose zu prüfenden Flüssigkeit, welche möglichst neutral sein muss, mit einer Mischung von vielleicht 5 Tropfen Phenylhydracin, 2 cc Wasser, 3 Tropfen Eisessig versetzt und sehr gelinde erwärmt. Der Niederschlag fällt hellgelb aus, wird abfiltriert, getrocknet und auf seinen Schmelzpunkt geprüft, welcher (wenn der Schmelzpunkt-Bestimmungs-Apparat schnell¹) erhitzt wird!) bei ca. 1880 liegt. Der Niederschlag ist sehr schwer in Alkohol löslich, etwas, wenn auch schwierig, löst er sich in kochendem Wasser und kann aus diesem umkrystallisiert werden.

Da die übrigen Glykosen nur langsam und in sehr konzentrierter Lösung Abscheidungen mit Phenylhydracin liefern, und letztere in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, so lässt sich die Mannose leicht und sicher durch obige Reaktion erkennen.

Da die Mannose in den Vegetabilien meist nicht frei sondern in kondensierterer Form (ähnlich wie die Dextrose als Stärke oder Cellulose) als das "Seminin" von Reiss vorkommt, so muss man die Materialien mit verdünnter Salzsäure, am besten 3% of geer, einige Stunden erwärmen und dann die abfiltrierte mit Natron gesättigte Lösung mit essigsaurem Phenylhydracin versetzen.

So erhält man das Hydracin mit grösster Leichtigkeit aus Steinnussabfällen, schwieriger und in viel geringerer Menge aus Salepwurzeln.

Aus dem Holz haben Lindsey und Tollens Mannose isoliert, indem sie sich der Lösung bedienten, welche bei fabrikmässiger Verarbeitung von Holz zu "Cellulose" gewonnen wird, und welche die meisten ausser Cellulose im Holz vorhandenen Stoffe enthält (s. o. bei Galaktose).

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 255, S. 217.

Es ist dies die sog. "Sulfit-Lauge", d. h. eine Lösung von saurem schwefligsaurem Calcium, mit welcher nach dem Patent von A. Mitscherlich Tannenholz längere Zeit erhitzt wird, um an dieselbe die die Cellulose begleitenden Stoffe (die inkrustierenden Stoffe oder die Ligninkörper) abzugeben.

Die Holz-Sulfit-Flüssigkeit¹) hat uns beim Versetzen mit essigsaurem Phenylhydracin erhebliche Mengen reinen Mannose-Phenylhydrazon geliefert von dem oben angegebenen Schmelzpunkt und den von Fischen beschriebenen sonstigen Eigenschaften, welche wir genau konstatiert haben. So hat die von uns erhaltene Substanz u. a. dieselbe Drehung des polarisierten Lichtes wie Fischen's Mannose-Hydrazon gezeigt.

Aus dem Mannose-Phenylhydrazon haben Günther, und später in grösserem Masse Dr. Jackson und Tollens auf die von Fischer und Hirschberger beschriebene umständliche Weise die Mannose abgeschieden und als Syrup erhalten. Das Hydrazon wurde mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, die Mannoselösung vom salzsauren Phenylhydracin abgesogen, mit Bleicarbonat von der grössten Menge der Salzsäure und nach Versetzen mit Barytwasser durch Ausschütteln mit Äther von Phenylhydracin befreit. In der bleibenden Mannoselösung wurde der Baryt mit Schwefelsäure gesättigt, die Lösung filtriert, im Vacuum abgedampft, der Syrup mit absolutem Alkohol behandelt, worauf Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtriert und die Mannose mit Äther gefällt wurde.

Hierbei fiel ein Teil Mannosesyrup aus, ein anderer kleinerer Teil wurde durch Verdunsten der Alkohol-Äther-Lösung gewonnen.

Eine annähernd  $10\,^{\circ}/_{\circ}$ ige Lösung des Syrups gab folgende Zahlen, welche gut zu den entsprechenden Angaben Fischer's passen:

2.1286 g der Lösung gaben auf Fischer's Weise mit Phenylhydrazon ausgefällt 0.3094 g Mannose-Hydrazon, was 0.20727 g Mannose oder 9.74  $^0/_0$  an letzterer in der Lösung entspricht.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Eine grössere Menge dieser Holz-Sulfit-Flüssigkeit ist uns von dem Vorstande des Vereins der Holzstofffabrikanten, Herrn Kommerzienrat Dessauer in Aschaffenburg, freundlichst geschickt worden, und wir sprechen hierfür unsern besten Dank aus.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 21, S. 1806.

Die Lösung besass das spez. Gew. 1.03872 (Sprengel-Landolt's Pyknometer) und zeigte im Quarzkeil-Halbschatten Apparat in 2 dm langer Schicht eine Rechtsdrehung von 7.9 Skalenteilen,

Hieraus ergiebt sich nach dem Ansatz:

(a) D = 
$$\frac{7.9 \cdot 0.346.}{9.74.} \frac{100}{2.} = +13.5^{\circ}$$
  
während Fischer 12.96° resp. 14.36° 1) gefunden hat.

5 g des Syrups hat Dr. Jackson mit 10 g Salzsäure von 1.095 spez. Gew. 15 Stunden lang im Wasserbade gekocht, die von Huminabscheidung dick gewordene Masse mit Äther ausgeschüttelt und aus dem Verdunstungsrückstande des Äthers lävulinsaures Zink und lävulinsaures Silber hergestellt. 0.0739 g des letzteren hielt 0.0358 oder 48.43 % Silber, die Huminsubstanz betrug etwas über 1 g.

Dieser Versuch hat somit dasselbe Resultat gegeben, wie ein von E. Fischer und Hirschberger<sup>2</sup>) mit dem Mannose-Hydrazon angestellter, d.h. es ist aus Mannose mit Sicherheit Lävulinsäure erhalten und somit bewiesen worden, dass Mannose zu den eigentlichen oder Hexa-Glykosen gehört.

Über einen Versuch, die Mannose zu oxydieren, ist oben schon berichtet worden. Es war Jackson und Tollens nicht möglich, zuckersaures Kalium, resp. zuckersaures Silber zu erhalten, und Mannose verhält sich somit anders als Dextrose.

## G. Die Penta-Glykosen oder Pentosen, ihr Vorkommen und ihre Bedeutung in den Pflanzenstoffen und ihre Entdeckung durch Farbenreaktionen, sowie durch Furfurolbildung. 3)

B. TOLLENS in Gemeinschaft mit Prof. W. E. STONE, Dr. H. J. WHEELER, Dr. E. ALLEN, Dr. A. GÜNTHER, Dr. G. de CHALMOT

I. Einleitung und Übersicht der Resultate der unten folgenden Einzeluntersuchungen.

Seit langer Zeit wird die Formel der gewöhnlichen gährungsfähigen Zuckerarten oder der Glykosen als feststehend

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22, S. 3219.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Dasselbe. 22, S. 370.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Diese Abhandlung bringt eine Übersicht der von den oben Genannten ausgeführten Untersuchungen über Xylose, Holzgummi u. s. w., welche in anderen Journalen speziell in Liebig's Annalen der Chemie niedergelegt sind. B. T.

und zwar als  $C_6$   $H_{12}$   $O_6$  angenommen und ebenfalls betrachtet man diejenigen der Stoffe, aus welchen sie hydrolytisch entstehen, als Multipla von  $C_6$   $H_{12}$   $O_6$ , von welchen ein oder mehrere Moleküle  $H_2$  O abgespalten sind, und in vielen Fällen muss die so entstehende Formel wieder mehrfach vergrössert werden.

So entstehen die Formeln des Rohr- und Milchzuckers  $C_{12}$   $H_{22}$   $O_{11}=2$   $C_6$   $H_{12}$   $O_6$  —  $H_2$   $O_7$  der Raffinose  $C_{13}$   $H_{32}$   $O_{16}=3$   $C_6$   $H_{12}$   $O_6$  — 2  $H_2$   $O_7$  der Stärke  $C_6$   $H_{10}$   $O_5$  =  $C_6$   $H_{12}$   $O_6$  —  $H_2$   $O_8$  oder vielmehr n  $C_6$   $H_{10}$   $O_8$   $^{-1}$ ).

Für den von Scheibler <sup>2</sup>) 1869 entdeckten Zucker aus Rübenmark und Gummiarabicum, die Arabinose oder den Pektinzucker, wurde lange Zeit dieselbe Formel der Glykosen C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> O<sub>6</sub> für richtig gehalten, bis Kiliani <sup>3</sup>) zeigte, dass die Formel um <sup>1</sup>/<sub>6</sub> verkleinert werden muss, und man richtiger C<sub>5</sub> H<sub>10</sub> O<sub>5</sub> schreibt. Es sind also nur 5 Atome Kohlenstoff in der Arabinose vorhanden. Im übrigen sind wie die prozentische Zusammensetzung, so auch die allgemeinen Eigenschaften der Arabinose fast dieselben wie diejenigen der Dextrose, Lävulose, Galaktose, d. h. der eigentlichen Glykosen, besonders besitzt die Arabinose Drehungsfähigkeit für das polarisierte Licht, Reduktionskraft gegen Fehling'sche Lösung, Unbeständigkeit gegen Kali etc.

Ganz ähnlich wie die Arabinose verhält sich, wie Wheeleb, Allen und Tollens gefunden haben, die unten näher beschriebene Xylose oder der Holzzucker; sie ist ebenfalls  $C_5$   $H_{10}$   $O_5$ , und besitzt mit Ausnahme eines viel geringeren Drehungsvermögens und kleiner anderer Unterschiede dieselben Eigenschaften, wie die Arabinose.

Wir halten deshalb für angezeigt, Arabinose und Xylose durch einen gemeinschaftlichen Namen zusammenzufassen und sie so von den Glykosen, C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> O<sub>6</sub> zu trennen, und als solcher ergiebt sich von selbst derjenige der "Penta-Glykosen" oder auch "Pentosen" <sup>4</sup>), welcher sie von den eigentlichen oder "Hexa-Glykosen" (Hexosen) trennt.

Von den Penta-Glykosen werden sich, ähnlich wie von den eigentlichen Glykosen, durch Zusammenlegung von zwei oder mehreren Molekülen und Verlust von Wasser höhere

<sup>1)</sup> Siehe u. a. die Forschungen von Brown und Morris.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1, S. 58, 108; 6, S. 612.

<sup>8)</sup> Dasselbe 19, S. 3030; 20, S. 282.

<sup>4)</sup> E. Fischer, Ber. d. d. chem. Gesellsch.

Komplexe ableiten, wenigstens ist es wahrscheinlich, dass diejenigen Stoffe der Natur, aus welchen man hydrolytisch Penta-Glykosen oder Pentosen erhält, diese Konstitution besitzen. Man kommt so zu Formeln wie

$$\begin{array}{l} C_{10} \; H_{18} \; O_{9} \; = \; 2 \; C_{5} \; H_{10} \; O_{5} \; - \; H_{2} \; O \\ C_{15} \; H_{26} \; O_{18} \; = \; 3 \; C_{5} \; H_{10} \; O_{5} \; - \; 2 \; H_{2} \; O \; \text{ etc.,} \\ d. \; h. \; n \; C_{5} \; H_{10} \; O_{5} \; - \; m \; H_{2} \; O. \end{array}$$

Höchst wahrscheinlich existieren auch Stoffe, welche aus Hexa-Glykosen und Penta-Glykosen durch Wasserabspaltung entstanden gedacht werden können, wie

und es ist in dieser Hinsicht gar keine Grenze zu ziehen.

Wenn somit die Penta-Glykosen den eigentlichen Glykosen sehr nahe stehen, unterscheiden sie sich von den letzteren doch durch einige wesentliche Eigenschaften, so dass sie von jenen leicht analytisch unterschieden werden können.

Hier kommt zuerst neben der Unfähigkeit zu gären, welche für Arabinose von Scheibler 1) schon angegeben und neuerdings von Stone und Tollens 2) definitiv festgestellt ist und welche auch für Xylose von Stone 3) konstatiert ist, eine negative Eigenschaft in Betracht, nämlich diejenige, beim Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure keine Lävulinsäure zu liefern (s. vor. Abh.).

Während alle von den Hexa-Kohlenhydraten sich ableitenden Stoffe, wenn man 5 g derselben mit Salzsäure bestimmter Konzentration längere Zeit im Wasserbade kocht, Lävulinsäure liefern, geben die Penta-Glykosen bei diesem Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure statt der Lävulinsäure ein anderes interessantes und leicht zu isolierendes Produkt, nämlich Furfurol,  $C_5 H_4 O_2$ , welches neben Wasser sich nach folgender Gleichung bildet:

Das Furfurol lässt sich gut aus den betr. Flüssigkeiten isolieren, weil es mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Man kann es folglich abdestillieren und es dann durch die sehr

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ann. Chem. 249, S. 252.

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23, S. 3797.

schöne Rotfärbung<sup>1</sup>), welche es mit essigsaurem Anilin oder Xylidin entstehen lässt, nachweisen.

Furfurol entsteht in beträchtlicher Menge (bis 50% und mehr) aus den Penta-Glykosen, aber auch in freilich sehr geringer Menge aus den eigentlichen Kohlenhydraten beim Destillieren mit Salzsäure, man muss also, will man mit völliger Sicherheit die Penta-Glykosen nachweisen, die Reaktion quantitativ ausführen, oder nur dann auf die Gegenwart von Arabinose oder Xylose schliessen, wenn die Reaktion stark ist.

Sie ist nämlich, wenn die mit Salzsäure destilliert werdende Substanz Penta-Glykosen enthält, sehr stark, undurchsichtig, fast bräunlich rot, während sie bei Anwendung von nur Stärke, Rohrzucker, Milchzucker u. dergl. rosenrot und schwach auftritt.

Die quantitative Bestimmung mittelst essigsaurem Phenylhydracins wird später beschrieben werden.

Ausser dieser Furfurolreaktion zeigen die Penta-Glykosen aber noch andere schöne Farbenreaktionen, welche zur Auffindung brauchbar sind, und zwar zuerst die Reaktion, welche von Ihl. 2) als für Arabinsäure charakteristisch angegeben ist, nämlich Kirschrotfärbung beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure.

Eine ganz ähnliche jedoch mehr ins bläuliche sich ziehende Farbe tritt beim Erwärmen mit einer Lösung von Orcin in Salzsäure, dem Orcin-Reagenz, auf.

Besonders charakteristisch für diese Reaktionen ist nun noch der Umstand, dass man beim Betrachten der rot, resp. blaurot gefärbten Flüssigkeiten vor dem Spektralapparate gewisse Absorptionsstreifen von ganz bestimmter Lage bemerkt, welche nur beim Arbeiten mit Penta-Glykosen, nicht aber mit anderen echten Glykosen auftreten (s. u.).

In betreff der sonstigen Eigenschaften der beiden bis jetzt allein bekannten Penta - Glykosen möge einleitend folgendes berichtet werden:

Die Arabinose, welche, wie oben angegeben, von Scheibler<sup>8</sup>) durch Hydrolyse aus der Metapektinsäure des

<sup>1)</sup> Siehe bes. Schiff. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 20, S. 541.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 1887, S. 2, 19.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem, Gesellsch. 1, S. 58, 109; 6, S. 614.

Rübenmarks und aus dem Gummi arabicum erhalten wurde, ist später von Sachsse<sup>1</sup>), Bauer<sup>2</sup>) und Kiliani<sup>3</sup>) aus Materialien verschiedener Art und besonders aus Kirschgummi hergestellt.

Sie krystallisiert in Nadeln oder Prismen, besitzt die spez. Drehung + 104-105° und liefert ein bei ca. 160° schmelzendes Osazon beim Erhitzen mit Phenylhydracinacetat.

Die Xylose ist der Arabinose sehr ähnlich, sie wird aus einem Gummi, welches man aus verschiedenen Holzarten mit Natronlauge extrahiert, und welches von Thomsen 4) Holzgummi genannt worden ist, hergestellt, indem man nach Koch 5) das Holzgummi mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, aus dem Filtrate die Schwefelsäure, sowie noch vorhandene Gummistoffe fortschafft und die Filtrate zur Krystallisation eindampft.

Die Xylose krystallisiert, wie die Arabinose, in Nadeln und liefert ebenfalls bei ca. 160° schmelzendes Osazon, aber ihre spez. Drehung ist nur + 18—19°, und das Osazon dreht nach Fischer °) in alkoholischer Lösung dauernd nach links, während das Arabinosazon eine allmählich verschwindende Rechtsdrehung zeigt.

In verschiedenen neueren Abhandlungen sind die Eigenschaften von Arabinose und Xylose von Tollens und mehreren Mitarbeitern genauer untersucht worden, und es sind neue Materialien zu ihrer Herstellung entdeckt.

Hierbei hat sich gezeigt, dass die Penta-Glykosen in der Natur recht verbreitet sind, zwar kommen sie nicht als solche, d. h. in freiem Zustande, vor, wohl aber in kondensierterem Zustande, aus welchem man sie leicht durch Erhitzen mit Säuren unter Aufnahme von Wasser, d. h. durch Hydrolyse, abscheiden kann.

So haben Stone und Tollens?) aus Biertrebern Arabinose und Xylose hergestellt, Xylose haben Wheeler und Tollens?)

<sup>1)</sup> SACHSSE u. MARTIN in SACHSSE'S Psyochemische Untersuchungen S. 69.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2) 30, S. 379; 34, S. 46.

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 19, S. 3030.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2) 19, S. 146.

<sup>5)</sup> Ber. d. d chem. Gesellsch. 20 Ref., S. 145.

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23, S. 385 Anm.

<sup>7)</sup> Ann. Chem. 249, S. 234.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. 254, S. 304.

aus Buchen- und Tannenholz, sowie aus Jute, Allen und Tollens 1) aus Weizenstroh, aus Kirschbaumholz dargestellt.

Hierbei wurde so verfahren, wie es oben angegeben ist, d. h. mit Natron oder wohl auch Kalk (Stone und Tollens) wurde die gummiartige Substanz, Thomsen's Holzgummi, welche man passenderweise Xylan nennen kann, extrahiert und diese der Hydrolyse unterworfen, und nur in einzelnen Fällen, wie bei der Jute, wurde die Rohsubstanz direkt der Kochung mit Schwefelsäure unterworfen.

Zugleich haben wir das Holzgummi oder das Xylan näher auf Polarisation und sonstige Eigenschaften untersucht und, sobald es Xylose gab, also wirklich Holzgummi war, auch annähernd die Polarisationen, welche Thomsen angegeben hatte, gefunden.

Das Holzgummi als Substanz, welche hydrolytisch Xylose liefert, zeigt wie die letztere starke Furfurolbildung beim Destillieren mit Salzsäure, und folglich geben die Destillate sehr starke Rotfärbung mit Anilinacetat.

Ferner zeigen die verschiedenen Holzgummis die schöne Kirschrotfärbung mit dem Phloroglucinreagens und die Blaurotfärbung mit dem Orcinreagens mit den betr. Spektralerscheinungen, welche unten beschrieben werden sollen.

Nach dem Studium der Penta-Glykosen und der Substanzen, aus welchen sie entstehen, haben Günther und Tollens die quantitative Bestimmung von Penta-Glykosen in verschiedenen Nahrungs- und Futtermitteln unternommen, die Bestimmungsmethoden verbessert und eine Reihe von Zahlen geliefert, eine Untersuchungsserie, welche im hiesigen Laboratorium von Dr. du Chalmot, fortgeführt ist.

In den folgenden Abschnitten soll das im vorstehenden Angedeutete, unter auszugweiser Vorführung der einzelnen in den Annalen der Chemie zum Teil auch in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reichs und im Journal für Landwirtschaft erschienenen Abhandlungen genauer erläutert werden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 260, S. 289.

# II. Über Herstellung der Penta-Glykosen aus verschiedenen Materialien.

a) Arabinose.

Die Herstellung der Arabinose geschah nach dem Verfahren von BAUER und von KILIANI aus käuflichen Kirschgummi, von welchem je 1 kg mit 7 l 2-3 % - Schwefelsäure nach dem Aufquellen, welches in einer Schale geschah, ca. 10 Stunden in einem Kolben mit aufgesetztem 1 m langem Rohr im kochenden Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Absättigen mit kohlensaurem Kalk, Abfiltrieren und Auspressen des Gypses wurde die Flüssigkeit auf ca. 1—1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> l eingedampft, mit Alkohol von Gips, Gummisubstanzen etc. befreit, die von letzteren abgegossene Lösung abdestilliert und auf gewöhnliche Weise aus dem nun bleibenden noch etwas eingedampften Syrup die Arabinose durch Auskochen mit starkem Alkohol extrahiert, bis sie aus den durch Verdunsten erhaltenen Syrupen schnell krystallisierte. Durch Schmelzen mit sehr wenig Wasser, Zusatz von ca. dem doppelten Volum 93 % - Alkohols zu der süssen Flüssigkeit, Erwärmen mit etwas reiner Kohle, Filtrieren und Krystallisieren erhält man weisse Nadeln von Arabinose, welche durch Absaugen, Abwaschen mit etwas starkem, dann absolutem Alkohol, Äther und Trocknen an der Luft rein erhalten werden. Die Mutterlaugen werden verdunstet, mit 93 % igem Alkohol erwärmt, nach dem Abkühlen von dem Gummi-Niederschlage abgegossen und verdunstet, und sie liefern dann neue Krystalle. Die Ausbeute aus dem von uns angewandten Kirschgummi war nicht so gut wie die von Kiliani angegebene, denn ca. 60 g reine Arabinose mag die von uns aus je 1 kg gewonnene Menge sein. Aus neuerdings erhaltenem Kirschgummi haben wir etwas über 80 g reine Arabinose bekommen. Von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogene Arabinose war fast rein und lieferte durch Umkristallisieren reines Produkt.

Aus Traganthgummi, dem von Sachsse 1) und Sanders-Leben angegebenen Materiale hat Herr Pückel im agr.-chem. Laboratorium auch einmal Arabinose hergestellt, doch nur in geringer Menge, und der Zucker krystallisierte langsam.

Aus Rüben, dem Materiale, aus welchem Scheibler ursprünglich die Arabinose erhielt, haben W. Schnelle und B. Tollens mehrfach Arabinose hergestellt, und zwar aus

<sup>1)</sup> Phytochemische Untersuchungen.

mit Wasser ausgezogenen Schnitzeln der Diffusionsfabriken, indem wir die frischen oder auch trockenen Schnitzel mit Wasser und soviel Schwefelsäure, dass der Gehalt der Flüssigkeit an Säure ca. 5 % betrug, 8 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmten, die Flüssigkeiten entsäuerten u. s. w., doch war die Operation weniger lohnend als diejenige mit Kirschgummi.

Auch auf eine andere Weise haben Allen 1) und ich aus trockenen Diffusions-Rüben-Schnitzeln Arabinose hergestellt, nämlich durch vorheriges Gewinnen der Gummi-Substanz der Schnitzel, (d. h. wohl der Scheibler'schen Metapektinsäure), mittelst 5% Natronlauge, und Hydrolysieren der mit Alkohol und Äther abgeschiedenen und gereinigten Metapektinsäure mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> <sup>0</sup>/<sub>0</sub> iger Schwefelsäure. Wir verfuhren also so, wie es in der untenstehenden Mitteilung über Holzgummi für Xylose angegeben ist. Wir erhielten reine Arabinose mit allen ihren Eigenschaften, doch können wir diese Methode nicht empfehlen. weil die Schnitzel mit der Natronlauge eine schwer zu verarbeitende Gallerte bilden, und weil das Gummi sich nur sehr schwer aus der alkalischen Lösung mit Alkohol fällen und gewinnen liess, so dass vorheriges Neutralisieren mit Salzsäure und Abdampfen auf die Hälfte erforderlich war.

Es ist das Resultat der Gewinnung von Arabinose (und nicht etwa Xylose) aus der mittelst Natron aus Rüben extrahierten Gummi-Substanz von Wichtigkeit, weil es beweist, dass die letztere von gleicher Natur wie die von Scheibler aus Rüben mittelst Kalk erhaltene Metapektinsäure. Natron und Kalk haben sonach gleiche Wirkung gehabt, und man kann nicht sagen (s. u.), das Holzgummi liefere darum bei der Hydrolyse nicht Arabinose sondern Xylose, weil es aus Holz mit Natron (und nicht mit Kalk) extrahiert worden ist.

Arabinose haben weiter Stone und Tollens<sup>2</sup>) aus Gerstenmalz, welches in der Bierbrauerei von Stärke und löslichen Bestandteilen befreit war, d. h. aus Biertrebern, erhalten und zwar auf die Weise, welche ursprünglich zur Arabinose geführt hatte, nämlich durch Hydrolysieren der mit Kalkextraktion gewonnenen Gummisubstanz, doch haben wir nicht Arabinose allein, sondern zugleich die später zu beschreibende Xylose erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 260, S. 299.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 249, S. 227.

Die mühsamen Versuche haben wir in zuerst kleinerem nachher grösserem Massstabe ausgeführt, und nur die letzte grössere Operation möge hier kurz aufgeführt werden, indem wir auf das Original verweisen. 5 kg trockene Biertreber wurden in einem grossen kupfernen Kessel mit 35 l Wasser und 275 g Kalk unter Umrühren 2 Stunden lang erhitzt, am folgenden Tage wieder erhitzt und ausgepresst. Die durch Absitzen leidlich geklärte Flüssigkeit wurde mit dem  $1^1/_2$  fachen Volum 93  $^0/_0$  igen Alkohol versetzt, die abgesetzte Gummisubstanz mit Alkohol und etwas Salzsäure, darauf mit Alkohol allein und schliesslich mit Äther gewaschen. Über Schwefelsäure getrocknet erschien das Gummi als grauweisse, wollige Masse; es wog 170 g. Das Biertrebergummi war linksdrehend, wenn auch viel weniger als die Metapektinsäure aus Rüben;  $(\alpha)$  D =  $-12.25^\circ$ .

Beim Hydrolysieren mit 5 % iger Schwefelsäure wandelte sich das Gummi in Zucker um, welcher nach dem Entsäuern und Behandeln mit Alkohol gut krystallisierte, aber ein Gemenge mehrerer Substanzen war. Durch mühsame, längere Zeit fortgesetzte Krystallisationen gelang es, als zuerst angeschossenes Arabinose von richtiger spez. Drehung, in späteren Krystallisationen dagegen die im Folgenden zu beschreibende Xylose zu gewinnen. Stets wurde die Krystallisation der Arabinose so lange wiederholt, bis die Arabinose rein weiss war und die richtige spez. Drehung ( $\alpha$ ) D = + 104-105° zeigte. haben Parcus und Tollens 1) gefunden, dass Arabinose bedeutende Multirotation oder sog. Birotation zeigt, d. h. dass die spez. Drehung in Lösungen, welche unmittelbar nach der Bereitung untersucht worden, eine andere ist als in Lösungen, welche einige Stunden gestanden haben. In solchen ganz frischen Lösungen fanden wir z. B.(a)  $D = 156.6^{\circ}$  und nach 2-3 Stunden die konstante Drehung ( $\alpha$ ) D = 104.6.

Mit der Arabinose haben wir die im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Reaktionen angestellt.

Als wir Arabinose mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzten, bemerkten wir starke Huminabscheidung, aber es war nicht möglich, durch Ätherausschüttelung etc. lävulinsaures Silber zu erhalten, höchstens gelang es in einem Falle, etwas eines Zinksalzes und sehr wenig eines Silbersalzes zu erhalten,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 157, S. 174.

diese sahen jedoch ganz anders aus als die entsprechenden Salze der Läyulinsäure.

Arabinose zeigt folglich nicht die allgemeine Reaktion der eigentlichen Glykosen.

Bei den Versuchen, Lävulinsäure aus Arabinose zu erhalten, war uns ein bittermandelartiger Geruch des Verdunstungsrückstandes des Schütteläthers aufgefallen, und, als wir mit Wasser destillierten, erhielten wir Öltröpfchen, welche durch ihre Reaktionen und besonders durch die sehr schöne Rotfärbung mit essigsauren Anilin als Fürfurol erkannt wurden, und welche mit Ammoniak den charakteristischen Niederschlag von Furfuramid,  $C_{15}H_{12}O_{3}N_{2}$  oder  $(C_{5}H_{4}O)_{8}N_{2}$ , lieferten. Letzteres wurde umkrystallisiert und durch Analyse und Schmelzpunktsbestimmung identifiziert.

Um die Reaktion der Furfurolbildung genauer zu studieren, haben wir darauf die Zersetzung der Arabinose mit Schwefelsäure in einem Destillationsapparate im Ölbade ausgeführt und, um das Zukonzentriertwerden der Schwefelsäure zu verhüten, während des Erhitzens Wasser eintropfen lassen.

Die aus dem Kühler rinnenden Tropfen röten Filtrierpapier, welches mit essigsaurem Anilin befeuchtet ist, sehr stark, so dass die betr. Stellen dunkelrot und fast bräunlich werden, und man das Papier nicht mehr durch die Farbe sieht.

Nach längerer Zeit, wenn man langsam destilliert, nach kürzerer Zeit bei stärkerem Erwärmen, lässt dies nach, indem zuletzt die im Kolben befindliche Masse braunschwarz wird, verkohlt und schwefelige Säure entwickelt.

Das Furfurol des gesammelten Destillates konzentriert man in wenig Flüssigkeit, indem man das Prinzip der Gewinnung der ätherischen Öle auf dasselbe anwendet. Wir destillierten zu diesem Zwecke von der mit kohlensaurem Kalk neutralisierten Flüssigkeit einen Teil (1/8 bis zur Hälfte) ab, wobei das Furfurol vollständig überging; in das erhaltene Destillat wurde etwas mehr Kochsalz gebracht, als sich lösen konnte, und von der Flüssigkeit wieder ein Teil abdestilliert. Jetzt waren die ersten destillierenden Tropfen milchig, und sie setzten Öltröpfchen ab, die milchige Flüssigkeit wurde in einem Probierohre aufgefangen, und, sobald die Flüssigkeit klar destillierte, die Vorlage gewechselt und in die neue Vorlage bis zum Verschwinden der Reaktion eines Tropfens

der destillierenden Flüssigkeit auf Anilinacetatpapier destilliert. Aus dem jetzt erhaltenen Destillate wurde noch ein- oder mehrmal nach Zusatz von Kochsalz das Furfurol in den ersten destillierenden Tropfen konzentriert und in dem oben genannten Probierrohre aufgefangen.

Das so auf wenige ccm Flüssigkeit konzentrierte Furfurol haben wir mit etwas starkem Ammoniak versetzt, worauf sich bald gelbliche Massen von Furfuramid abschieden. Nach 2 Tagen, während welcher zeitweilig geschüttelt wurde, wurde das Furfuramid auf gewogenem Filter gesammelt, zwischen Papier gepresst, über Schwefelsäure getrocknet, gewogen. Die erhaltenen Mengen Furfuramid betrugen 13—20 % der Arabinose, waren also stets recht erheblich.

Als nun zum Vergleich Kohlenhydrate, welche nur Dextrose, Lävulose etc. enthalten, auf dieselbe Weise mit Schwefelsäure destilliert wurden, erhielten wir mit den Destillaten zwar stets Furfurol-Reaktion mittelst Anilinacetatpapier, aber diese war ohne Ausnahme nur rosenret durchsichtig und nie braunret opak, es haben sich also in allen diesen Fällen nur Spuren Furfurol gebildet, und die Konzentrationsdestillation mit Kochsalz und das Versetzen der gesammelten ersten Destillate mit Ammoniak bestätigte dies, denn niemals erhielten wir hierbei mehr als eine Trübung und Gelbfärbung, und in keinem Falle war es möglich, das Furfuramid zu wägen.

Wir haben zu diesem Zwecke je 5 g Rohrzucker, Milchzucker, Sorbin, mit Schwefelsäure destilliert und auf diese Weise von Dextrose, Lävulose, Galaktose, Sorbose nachgewiesen, dass sie höchstens die von Schiff 1) u. A. angegebenen Spuren Furfurol liefern.

Im Gegensatze zu diesen eigentlichen Hexa-Kohlenhydraten oder Hexosen haben alle Materialien, aus welchen bisher Arabinose gewonnen war, erhebliche Mengen Furfuramid geliefert, als 5 g derselben mit Schwefelsäure und Wasser destilliert wurden, so

	Rübenschnitzel (trockene Diffusions-Schnitzel) 3.0—3.6	٠/٥٠
	Gummi arabicum · · · · · · · · · 5.0—5.5	٥/٥
	Kirschgummi · · · · · · · · · · 5.7—8.1	٥/١٥
	Traganthgummi · · · · · · · · · · 5.9-8.1	. %
ferner	•	
	Trockene Biertreber · · · · · · · · · 2.6—7.2	0/0:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 239, S. 380. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 20, S. 540.

das von jeher zur Herstellung von Furfurol benutzte Material, die Weizenkleie lieferte 2.5—3.5%, und nahe lag der Gedanke, dass, wie in den Biertrebern und den oben genannten Stoffen, auch in der Weizenkleie die Arabinose die "furfurolgebende Substanz" sei; (es konnte dies freilich auch Xylose sein). Versuche, welche Stone und Tollens mit Weizenkleie angestellt haben, haben nicht zu einem entscheidenden Resultat geführt, neuerdings haben jedoch E. Schulze und Steiger!) krystallisierte Arabinose aus Weizenkleie hergestellt und daneben niedriger drehende Portionen bekommen, welche möglicherweise Xylose enthalten.

Von weiteren Versuchen über Arabinose möge angeführt werden, dass Gans und Tollens<sup>3</sup>) beim Oxydieren mit Salpetersäure auf die bei Dextrose und Galaktose beschriebene Weise weder Zuckersäure noch Schleimsäure erhalten haben.

Andere Oxydationsversuche sind weiter unten bei der Xvlose beschrieben.

#### b) Xylose oder Holzzucker und Xylan oder Holzgummi.

Die Xylose ist zuerst von Koch <sup>8</sup>) aus dem von Th. Thomsen <sup>4</sup>), von Poumarède und Figure, von Dragendorff und vielen Mitarbeitern studierten Gummi aus Holz hydrolytisch hergestellt, und Wheeler und ich <sup>5</sup>) sind im allgemeinen den Angaben von Thomsen und von Koch gefolgt, indem wir zuerst Holzgummi aus verschiedenen Materialien herstellten und dies dann hydrolysierten,

Das Holzgummi, (welches man passenderweise Xylan nennen kann), haben wir zuerst aus Sägespänen von Buchenholz (Brennholz) gewonnen. Je  $1-1^1/2$  kg gesiebte Sägespäne wurden durch zweimalige Digestion mit  $2^0/0$  igem Ammoniak, welches färbende Substanzen entfernte, und Abpressen vorbereitet und darauf mit  $5^0/0$  iger Natronlauge übergossen, so dass die Masse mit Flüssigkeit bedeckt war; zuweilen wurde umgerührt. Nach 48 stündigem Digerieren bei Zimmertemperatur wurde abgepresst

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23, S. 3110.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 249, S. 222.

<sup>8)</sup> Pharmac. Zeitung f. Russland XXV Bd. an 9 verschiedenen Stellen.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 19, S. 146. Weitere Citate finden sich in der Abh. von Wherler und Tollens.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Ann. Chem. 254, S. 304.

und die durch Absitzen und teilweises Filtrieren möglichst geklärte Flüssigkeit mit ihrem Volum an  $93^{\circ}/_{0}$  Alkohol versetzt. Das gefällte natronhaltige Gummi wurde durch Digestion zuerst Alkohol und Salzsäure, dann Alkohol allein, endlich Äther, und Trocknen über Schwefelsäure fein pulverig und fast weiss erhalten. Aus dem Kilo Buchenholz erhielten wir 48-54 g Holzgummi oder Xylan, eine zweite Extraktion lieferte noch ca. 10 g Xylan. Die Polarisation dieses Gummis war in mit etwas Natron hergestellter  $2^{\circ}/_{0}$  iger Lösung ( $\alpha$ ) D =  $-69.6^{\circ}$ .

Auch aus Kirschbaumholz ist Holzgummi zu gewinnen, und Allen und Tollens haben aus 800 g Sägespänen dieses Holzes durch warme Extraktion mit 5% iger Natronlauge und die Fällung mit Alkohol etc. 99 g oder 12.4% braunes Gummi erhalten, welches, wie weiter unten angegeben ist, beim Hydrolysieren Xylose geliefert hat. Es ist diese Gewinnung von Xylose gebendem Holzgummi aus Kirschholz bemerkenswert, weil Kirschgummi, welches doch aus dem Kirschbaume quillt, das Material nicht für Xylose, sondern für Arabinose ist.

Ein neues Material zur Gewinnung von Xylose haben Allen und Tollens 1) im Stroh gefunden, und dies möchte wohl einstweilen die beste Ausbeute liefern.

Weizenstroh ohne Ähren wurde zu Häcksel von 1—3 cm geschnitten, erst zweimal mit 2% igem Ammoniak gereinigt und dann 2 Tage mit 5% iger Natronlauge digeriert, indem ein Teller mit aufgesetztem Gewicht das Stroh unter der Flüssigkeit hielt. Die abgepresste Flüssigkeit wurde mit Alkohol etc. wie früher verarbeitet und lieferte 11.4% des Strohes an Holzgummi. Durch eine zweite und dritte Extraktion mit Natronlauge wurde noch 4.8% des Strohes an Holzgummi gewonnen.

Dies Holzgummi sah sehr gut aus, hielt aber 29 % Asche, welche hauptsächlich aus Kieselsäure bestand, während in dem Holzgummi aus Buchenholz nur 2.3 % Asche waren.

Die Polarisation des Strohgummis war (a) D =  $-84.1^{\circ}$ .

In der Hitze wird das Holzgummi des Strohes viel leichter extrahiert, als in der Kälte, wie Versuche mit 10 g Stroh zeigten, welche bei  $6^1/2$  stündigem Erhitzen mit 5 0/0 iger Natronlauge 26 0/0 an Holzgummi ergaben, welches übrigens dunkel gefärbt war.

<sup>1)</sup> Siehe auch HEBERT Comptes rendus 108, S. 969.

Das Gummi aus Stroh liefert bei der Hydrolyse Xylose (s. u.). Auch aus Luffa, den als Waschschwamm so viel gebrauchten Gefässbündeln der Frucht von Luffa cylindrica, haben Allen und Tollens durch kalte Digestion mit 5  $^{0}/_{0}$  iger Natronlauge 5.7  $^{0}/_{0}$  schön weisses Gummi erhalten, welches 3.26  $^{0}/_{0}$  Asche hielt und  $(\alpha)$  D = -- 96.2 $^{0}$  polarisierte.

Als Jute in zum Spinnen vorbereitetem Zustande mit 5 % iger Natronlauge in der Kälte extrahiert wurde, erhielten Wheeler und Tollens nur 1.73 % Gummi. (Über Xylose aus Jute s. u.)

Einige Analysen von Holzgummi aus Buchenholz haben Zahlen gegeben, welche annähernd zu  $C_6$   $H_{10}$   $O_5$  (oder auch Formeln, in welchen  $C_5$  vorhanden ist, wie z. B.  $C_{11}$   $H_{18}$   $O_9$  =  $C_5$   $H_8$   $O_4$  +  $C_6$   $H_{10}$   $O_5$ ) stimmen, das Holzgummi aus Jute hat bei einer Analyse mit allerdings sehr wenig Material Zahlen geliefert, welche zu  $C_{10}$   $18_{18}$   $O_9$  (= 2  $C_5$   $H_{10}$   $O_5$  —  $H_2$  O) stimmen. Jedenfalls gehören diese Gummis zu den Verbindungen, in welchen Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis  $H_9$ : O stehen.

### 2. Überführung des Holzgummi in Xylose.

Zur Hydrolyse haben wir 5% ige Schwefelsäure und das Verfahren angewandt, welches u. a. von Stone und Tollens zur Hydrolyse des Gummis aus Biertrebern befolgt worden ist. Wir erhitzten je 50 g Holzgummi aus Buchenholz, Kirschholz, Stroh, 400 ccm Wasser, 20 g konz. Schwefelsäure im Glaskolben mit aufgesetztem Rohr 10 Stunden lang im kochenden Wasserbade, entsäuerten mit käuflichem gefälltem kohlensaurem Kalk, welcher der Sicherheit halber vor dem Gebrauch mit Wasser ausgekocht war, verdunsteten das Filtrat und gewannen aus den Syrupen durch kalte oder heisse Extraktion mit Alkohol Flüssigkeiten resp. Syrupe, aus welchen, besonders bei Impfung mit einem Körnchen Xylose, sich der Holzzucker in mikroskopischen oder makroskopischen Nadeln von den Eigenschaften, welche Koch beschreibt, abscheidet.

Xylose kann man mit Umgehung der vorherigen Abscheidung und Reingewinnung von Holzgummi auch direkt aus einigen Materialien erhalten, indem man die letzteren durch kalte Digestion mit verdünntem Ammoniak und verdünnter Schwefelsäure von löslichen Salzen und störenden Substanzen befreit, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade

3 Stunden lang erhitzt. Jute (Allen), Holz (Bexilius) und Luffah (K. Schulze) haben auf diese Weise im hiesigen Laboratorium Xylose geliefert. Aus 5 kg Weizenstroh hat K. Schulze neuerdings gegen 250 g reine Xylose hergestellt (s. a. Bertrand 1).

Man schmilzt zum Zweck der völligen Reinigung den rohen Zucker mit sehr wenig Wasser, setzt das doppelte Volum der Flüssigkeit an 93 % igem Alkohol zu, erwärmt mit etwas reiner Tierkohle, filtriert (bei grösseren Mengen mit Hülfe des Warmwassertrichters), und wäscht die entstandenen Krystalle mit Alkohol und Äther.

Bei langsamer Abscheidung bilden sich hübsche grosse Nadeln.

3. Eigenschaften und Reaktionen der Xylose.

Den Schmelzpunkt der Xylose finde ich 2), wie denjenigen der Arabinose, bei 150—153° (einige frühere Bestimmungen hatten 144—145° gegeben).

Die Analyse gab Zahlen, welche mit den von der Formel  $C_5 H_{10} O_5$  (natürlich auch  $C_6 H_{12} O_6$ ) geforderten übereinstimmen.

Eine Reihe von Polarisationen hat Zahlen ergeben, welche, falls die Ablesungen einige Stunden nach Herstellung der Auflösungen stattfanden, für ( $\alpha$ ) D = zwischen + 18 und + 19° lagen, also um ein geringes niedriger waren, als die von Koch angegebenen.

Falls wir möglichst schnell nach Herstellung der Lösungen polarisierten, erhielten wir bedeutend höhere Zahlen der Drehung, welche sich zusehends verminderten, und es ergab sich z. B. aus einer 5 Minuten nach der Auflösung ausgeführten Ablesung ( $\alpha$ ) D = + 85.9°, also eine Anfangsdrehung, welche fast  $4\frac{1}{3}$  Mal grösser war als die schliesslich bleibende.

Es ist dies später von Parcus und Tollens 3) bestätigt worden. Letztere haben eine grössere Untersuchung über die Drehungsveränderung, welche verschiedene Zuckerarten beim Stehen ihrer Auflösung zeigen, angestellt und u. a. für Xylose die Anfangsdrehungen  $(\alpha)D=77.8-78.6^{\circ}$  und die Enddrehungen 19.3 und 19.2° gefunden. Xylose besitzt somit eine sehr starke "Birotation" oder, (wie richtiger zu sagen ist, da

<sup>1)</sup> BERTRAND Bull. Soc. chim. (3) 5, S. 554.

<sup>2)</sup> S. a. Hébert, Comptes rendus 108, S. 976. H. hat 153-1540 gefunden.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 257, S. 160.

das Verhältnis von Anfangdrehung zu Enddrehung nicht wie 2:1 ist), "Mehrdrehung oder Multirotation". Auch Arabinose hat bei diesen Untersuchungen bedeutende Multirotation gezeigt (s. o.).

Da die Annahme, von welcher wir ausgegangen waren, nämlich die Zugehörigkeit der Xylose zu den Penta-Glykosen von uns zwar schon lange vermutet aber noch nicht bewiesen war, mussten wir einige Versuche in dieser Hinsicht anstellen.

Zu diesem Zwecke haben Dr. F. Mayer und B. Tollens 1) die von Raoult 2) eingeführte Gefrier-Methode zur Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt und in der That Zahlen erhalten, welche mit  $C_6$   $H_{12}$   $O_6$  unvereinbar sind, dagegen recht gut zu  $C_5$   $H_{10}$   $O_5$  passen; und dies ist um so beweisender, als gleichzeitig mit Xylose auch Arabinose und Dextrose geprüft worden sind, von welchen die erstere Zahlen geliefert hat, welche zu  $C_5$   $H_{10}$   $O_5$  führen, die Dextrose aber solche gab, welche nur auf  $C_6$   $H_{12}$   $O_6$  passen.

Xylose ist also eine Penta-Glykose oder Pentose, und dies hat sich durch alle übrigen Reaktionen und Untersuchungen bestätigt, so auch bei Prüfung des Osazons der Xylose.

Das Phenyl-Xylosazon,  $C_{17} H_{20} N_4 O_3$ , entsteht, wie alle anderen Osazone, beim Erwärmen des Zuckers mit essigsaurem Pheylhydrazin.

1 Teil Xylose, 2 Teile salzsaures Phenylhydracin, 3 Teile essigsaures Natrium, 20 Teile Wasser geben in einem Probierrohre im Wasserbade auf 70° erwärmt seidenglänzende, filzartig verwebte gelbe Nadeln, welche abfiltriert, zwischen Papier gepresst, mit Alkohol befeuchtet und wieder gepresst werden, bis die Farbe rein gelb ist, worauf man über Schwefelsäure trocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei raschem Erwärmen in dem bei Gelegenheit der Schleimsäure angegebenen Apparate bei ca. 160°, wie Koch schon fand, und dies ist genau der Schmelzpunkt der entsprechenden Arabinoseverbindung

Ann. Chem. 254, S. 316. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 21, S. 350.
 Litteratur über das RAOULT'sche Verfahren findet sich in den obigen Abhandlungen, sowie in derjenigen von V. MEYER und K. AUWERS. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 21, S. 701. Siehe neuerdings besonders BECKMANN, Zeitschr. f. psysikal. Chem. 2, S. 638, 715; 7, S. 323.

oder des "Arabinosazons" (s. o.). Die Analysenzahlen stimmen befriedigend mit denen, welche die oben angegebene Formel verlangt, und gar nicht mit denen, welche die Osazone  $C_{18} H_{22} N_4 O_3$ , der eigentlichen Glykosen  $C_6 H_{12} O_6$  liefern. Das Xylosazon ist nach der Gleichung  $C_5 H_{10} O_5 + 2 C_6 H_5 . N_2 H_3 = C_{17} H_{30} N_4 O_3 + 2 H_2 O_5 + 2 H$  entstanden.

Das Xylosazon ist zwar dem Arabinosazon sehr ähnlich, doch unterscheidet es sich von dem letzteren durch etwas bessere Krystallisation ferner, wie E. Fischer 1) gefunden hat, und Allen und Tollens bestätigen können, durch das optische Verhalten.

 $0.135\,\mathrm{g}$  Xylosazon aus Stroh-Xylose drehten in 4.6602 g.  $95\,^\circ/_0$  igen Alkohol gelöst im  $50\,\mathrm{cm}$ -Rohr des Schmidt und Hänsch'schen Halbschattenapparates 1.5 Skalenteile nach links, was einer spezifischen Drehung von annähernd ( $\alpha$ ) D =  $-43.36\,^\circ$  entspricht, und dies blieb während einer Woche konstant.

Im Gegensatze hierzu hat Arabinosazon (s. o.) eine Rechtsdrehung von ( $\alpha$ ) D =  $+18.9^{\circ}$  gezeigt, welche nach einigen Stunden verschwunden war.

4. Weitere Reaktionen und besonders Farbenreaktionen der Xylose und der Arabinose. Penta-Glykosen-Reaktionen.

Zur weiteren Untersuchung der Xylose sind nun von Wheeler und Tollens die oben bei den Glykosen angegebenen Reaktionen auf dieselbe angewandt.

Zuerst versuchten wir, ob Xylose imstande ist, beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure zu liefern, und erhielten völlig negatives Resultat, denn, als 5 g Xylose 19 Stunden lang mit 25 g Salzsäure von 1.09 spez. Gew. erhitzt worden waren, erhielten wir durch Ätherausschüttelung etc. zwar wenig eines nicht wie lävulinsaures Zink aussehenden Zinksalzes aber kein lävulinsaures Silber, wohl aber erhielten wir Furfurol (s.u.).

Gleichfalls negatives Resultat gaben die Reaktion auf Dextrose durch Zuckersäure-Bildung mit Salpetersäure, und die Reaktion auf Galaktose durch Schleimsäure-Bildung mit Salpetersäure, und mit dem Reagens auf Lävulose, Resorcin und Salzsäure, trat gleichfalls keine feuerrote Farbe auf.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23, S. 385 Anm.

WHEELER und Tollens prüften hierauf das Verhalten der Xylose zu Phloroglucin und Salzsäure, und Allen und Tollens haben dies fortgesetzt. Das eben genannte Reagens giebt, wie oben angeführt, mit Arabinose eine schöne kirschrote Färbung und ebendasselbe ist, wie wir fanden, bei Xylose der Fall, so dass die Farbenreaktion mit Phloroglucin und Salzsäure eine gute Reaktion auf Penta-Glykosen ist. Es ist uns gelungen, die Reaktion so zu vervollkommnen, dass sie eine recht empfindliche und auch sehr sichere geworden ist.

Zu dem Eintreten der Reaktion in passender Zeit ist eine bestimmte Konzentration der Salzsäure nötig, und zwar wirkt am besten ein Gemenge gleicher Raumteile rauchender Salzsäure von 1.19 spez. Gew. und Wasser, d. h Salzsäure von ca. 1.10 spez. Gew. Man bringt in diese Salzsäure so viel käufliches Phloroglucin, dass nach anhaltendem Schütteln noch etwas Phloroglucin ungelöst bleibt, und hält dies Gemenge als Phloroglucin - Salzsäure - Reagens vorrätig. Es darf das Reagens beim Stehen oder beim gelinden Erwärmen sich nicht rot färben, letzteres ist der Fall, wenn die Salzsäure nicht ganz rein ist, etwa Salpetersäure oder oxydierende Substanzen enthält; denn eine Spur Salpetersäure bewirkt starke Rötung, die bei Gegenwart von etwas mehr Salpetersäure beim stärkeren Erwärmen plötzlich in Gelb übergeht. Man kann, falls man keine passende Salzsäure besitzt, der Säure durch kurzes Einleiten von schwefliger Säure die Eigenschaft, sich beim Erwärmen für sich zu färben, nehmen und sie brauchbar machen, oder aber das rötlich gewordene Reagens mit etwas reiner Tierkohle wieder entfärben.

Erwärmt man in einem Probierrohre 2-5 ccm dieses Reagens gelinde mit einem Körnchen Xylose oder Arabinose, so tritt allmählich Kirschrotfärbung ein, und nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit, wird grau und undurchsichtig, setzt man das Röhrchen nach Entwickelung der roten Farbe dagegen in kaltes Wasser, so hält sich die rote Farbe längere Zeit; die trübende Substanz löst sich in Alkohol, und trübe gewordene Flüssigkeiten werden mit Alkohol wieder schön rot durchsichtig.

Hat man die Xylose oder Arabinose nicht trocken oder als konzentrierten Syrup, sondern als wässerige Lösung, etwa in einem Holzextrakt oder dergl., so muss man vor dem Zusatz des Reagens in der wässerigen Flüssigkeit das angegebene Verhältnis von Säure und Wasser herstellen, indem man (nach Augenmass) ein gleiches Volum reine rauchende Salzsäure zufügt, dann etwa das halbe Volum der gemengten Flüssigkeit an Reagens zugiesst und erwärmt.

Die Reaktion ist recht charakteristisch, falls keine Gelegenheit zu anderweitiger Rotfärbung vorhanden ist, bei Gegenwart, z. B. von Salpetersäure oder auch von Vanillin. welches ähnliche Färbung und auch Trübung hervorbringen kann, ist jedoch Gelegenheit zu Täuschung vorhanden. ist nun von grossem Wert, dass die durch Penta-Glykosen und das Phloroglucin-Salzsäure-Reagens gerötete Flüssigkeit beim Betrachten vor dem Spalt des Spektral-Apparates neben Absorptionen an beiden Enden des Spektrums einen sehr deutlichen Absorptionstreifen im gelbgrünen Teile des Spektrums ungefähr in der Mitte zwischen den Linien D und E zeigt, und dass die durch das Phloroglucin-Reagens und Spuren Salpetersäure etc. geröteten Flüssigkeiten nichts derartiges bemerken lassen. Man wird also die im Probierglase gerötete Flüssigkeit, welche man, falls sie trübe geworden ist, mit etwas Alkohol wieder klärt, vor den gegen das Fenster oder eine leuchtende Flamme gerichteten Spektralapparat bringen und beobachten, ob der bezeichnete Streifen auftritt. leichteren Beurteilung der Lage des Streifens in Hinsicht auf die Natrium-Linie bringt man zugleich eine an einem Platindrahte geschmolzene Sodaperle in die leuchtende Flamme.

Ausser dem Phloroglucin zeigen auch andere aromatische Alkohole Farbenreaktionen mit den Penta-Glykosen, so das Orcin; und eine Lösung von ½ g Orcin in 30 ccm Wasser und 30 ccm konzentrierter Salzsäure bringt ganz auf dieselbe Weise, wie das obige Reagens angewandt, ebenfalls Färbung hervor, diese ist im Anfang rötlich, wird bald violett, bläulich und schnell trübe. Alkohol klärt die Flüssigkeit, und es tritt eine violette, bläuliche oder blaugrüne Farbe auf. Setzt man keinen Alkohol zu, sondern filtriert man die Flüssigkeit, so bleiben blaugrüne Flocken auf dem Papiere, welche sich mit blaugrüner Farbe in Alkohol lösen. Bringt man ein Probierrohr mit der bläulichen oder grünlichen Flüssigkeit vor den Spektralapparat, so bemerkt man einen Absorptionsstreifen, welcher noch schärfer als der mit dem Phloroglucin-Reagens aufgetretene ist, derselbe ist ebenfalls im gelben Teile des Spectrums belegen,

aber etwas mehr nach dem roten Ende verschoben, so dass er zwischen C und D und zwar nahe an D und teilweise auf D liegt. Die Färbungen und besonders diese Streifen, welche durch die beiden Reagentien hervorgebracht werden, sind sehr charakteristisch für die Penta-Glykosen und kaum misszudeuten.

Vermutet man in irgend einer Substanz eine Penta-Glykose, so bringt man erstere, wenn sie einigermassen löslich ist (Gummi u. dergl.), direkt in die Reagentien, ist es Holz, Stroh u. s. w., so erwärmt man dieselben einige Zeit im Wasserbade mit recht schwacher Salzsäure, filtriert oder dekantiert, setzt der Flüssigkeit ein fast gleiches Volum konzentrierte Salzsäure und dann das Reagens zu und erwärmt.

5. Verhalten der Penta-Glykosen beim Erhitzen mit Säuren. Furfurolbildung als Reaktion auf Penta-Glykosen.

Sehr wichtig ist das Verhalten der Xylose zu konzentrierterer Salz- oder Schwefelsäure. Oben ist schon angegeben, dass bei dieser Behandlung keine nachweisbare Menge Lävulinsäure entsteht, sondern statt derselben, wie bei der Arabinose, Furfurol, und in den Versuchen von Wheeler und Tollens, welche 2 g Xylose mit 5 g Schwefelsäure und 15 g Wasser im Ölbade destillierten, wurden (nach den Bestimmungen als Furfuramid) 25 % der Xylose an Furfurol erhalten. (Unter modifizierten Bedingungen, über welche später berichtet werden soll, entstehen 50 % Furfurol und mehr. s. u.).

ALLEN und Tollens haben bei diesen Destillationen die Schwefelsäure mit Vorteil durch Salzsäure ersetzt und lassen während der Destillation, um die fortgedampfte Salzsäure zu ersetzen, nicht Wasser sondern verdünnte Salzsäure zufliessen.

Die Destillate wurden nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Calcium vereinigt, und aus ihnen durch fraktionierte Destillation mit Kochsalz das Furfurol zum teil als Tröpfchen in ca. 1—2 ccm Flüssigkeit konzentriert gewonnen, worauf es mit Ammoniak als Furfuramid niedergeschlagen, nach 2 Tagen abfiltriert, gepresst, über Schwefelsäure getrocknet, gewogen und auf Furfurol umgerechnet wurde.

Die Bestimmung des Furfurols als Furfuramid ist wegen der Notwendigkeit der Konzentrations-Destillation, wegen der langsamen und unvollständigen Abscheidung des Furfuramids und wegen des langsamen Trocknens der Niederschläge ein langwieriges und ungenaues Verfahren, und deshalb haben Günther und Tollens 1) sich bestrebt, ein besseres ausfindig zu machen.

Sie haben die Salzsäure-Destillation beibehalten, aber aus den Destillaten das Furfurol mittelst Phenylhydracin gefällt.

Die Destillation geschah in ca. 300 ccm fassenden Kolben, welche in einem mit Öl zur Hälfte gefüllten glasierten Kasseröllchen erhitzt wurden. Durch den Kork des Kolbens passierten das Rohr einer Hahnpipette, welches 2 cm unterhalb des Korkes endigte, und ein kurz umgebogenes Rohr, welches die Dämpfe in den Kühler führte. Das Destillat tropfte in einen kalibrierten 20 ccm-Cylinder, aus dem es in das Sammelglas gegossen wurde. Im Ölbade befand sich ein Thermometer, dessen Stand auf 140—160 gehalten wurde, so dass die Destillation regelmässig stattfand.

Im Kolben befindet sich mit 100 ccm Salzsäure von 1.06 spez. Gew. die Substanz, und zwar bei Anwendung von reinen Penta-Glykosen resp. 0.5, 1, 2 g, bei Anwendung von Naturprodukten, Nahrungsmitteln u. dergl. meist 5 g.

Sobald einer der destillierenden Tropfen auf einem mit Anilinacetat befeuchteten Streifchen Filtrierpapier lebhaft dunkelrote Reaktion hervorbringt, lassen Günther und Tollens durch die Hahnpipette Salzsäure von 1.02 spez. Gew., d. h. ein Gemenge von 1 Volum obiger Salzsäure von 1.06 spez. Gew. und 2 Volum Wasser, eintropfen, und zwar möglichst genau so viel, wie abdestillierte, d. h. wir liessen für je 10 ccm Destillat 10 ccm der Salzsäure ungefähr in der Schnelligkeit, wie das Destillat floss, eintropfen. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis nach gegen 4 Stunden die kommenden Tropfen das Anilinacetatpapier kaum noch färbten.

Die gesammelten Destillate werden zur Bestimmung des Furfurols als Phenylhydrazon verwandt (s. E. Fischer)<sup>2</sup>).

Das Furfurol-Phenylhydrazon bildet sich nach der Gleichung

$$C_5H_4O_2 + C_6H_5.N_2H_3 = C_5H_4O.N_2H.C_6H_5 + H_2O.$$
Furfurol, Furfurol-Phenyl-Hydrazon,

<sup>1)</sup> Die Abhandlung wird bald veröffentlicht werden. Vorläufige Notiz Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23, S. 1751.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22, S. 369 Anm.

und zwar, wie wir bestätigen können, weit schneller als das Furfuramid, und es ist schwerer in Wasser löslich als das letztere, so dass die Filtrate vom Hydrofurfuramid mit Phenylhydracin noch Fällung geben 1).

Aus den mit Salzsäure und Xylose erhaltenen Destillaten fällt nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natrium essigsaures Phenylhydracin das Furfurol recht vollständig aus, und das Filtrat von diesem bringt mit essigsaurem Anilin keine Rötung mehr hervor.

Das Furfurol-Hydrazon,  $C_5 H_4 O . N_2 C_6 H_6$ , kann man auf gewogenem Filter abfiltrieren, waschen, pressen, über Schwefelsäure trocknen, und eine Reihe von Bestimmungen sind von uns auf diese Weise ausgeführt worden.

Viel einfacher und förderlicher aber hat sich die Bestimmung des Furfurols gestaltet, als wir ein Titrierverfahren anwandten, welches sich darauf gründet, dass die Rötung von Anilinacetatpapier, welche das Furfuroldestillat bewirkt, in den Momente aufhört, in welchem soviel essigsaures Phenylhydracin zugetropft ist, wie dem Verhältnis

 $\begin{array}{c} C_5 H_4 O_2 : C_6 H_5 . N_2 H_3 \\ \text{Furfurol} & \text{Phenylhydracin} \end{array}$ 

entspricht.

Wir liessen also in das gesamte mit Pulver von kohlensaurem Natron gesättigte und dann mit Essigsäure eben wieder angesäuerte Destillat unter Umrühren aus einer Bürette so lange von einer Lösung von ca. 5 g Phenylhydrazon und 3 g Essigsäure und Wasser zu 100 ccm einfliessen, bis die Flüssigkeit mit viel Niederschlag erfüllt ist und Anilinacetat nicht mehr rötet. Um die letztere Reaktion anzustellen, bringen wir einen Tropfen der Lösung von Anilin, Essigsäure und wenig Wasser auf einen Streifen Filtrierpapier und daneben einen Tropfen der gemischten Flüssigkeit, so dass die Ränder der Flüssigkeiten ineinander kapillieren. So lange noch Furfurol vorhanden ist, tritt lebhafte Rotfärbung bei Berührung der Tropfen auf, allmählich wird diese schwächer und tritt langsamer auf, und endlich kommt ein Punkt, an welchem erst nach ca. 10 Sekunden ein sehr schwacher gelblicher oder rötlicher Anflug sich zeigt.

<sup>1)</sup> Siehe auch E. Schulze und Gaspar, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, S. 255 Anm.

Diesen Zeitpunkt haben wir als Grenze angenommen.

Um den Wirkungswert der Phenylhydracinlösung kennen zu lernen, verfahren wir empirisch, indem wir bemerkt hatten, dass die aus dem abgewogenen und verbrauchten Phenylhydracin berechneten Furfurolmengen häufig nicht mit den faktisch vorhanden gewesenen stimmten. Wir lösen abgewogene Mengen reinen Furfurols, welches wir aus Kleie hergestellt hatten, in Wasser und probieren, wie viele ccm der Phenylhydracinlösung zur Fällung nötig sind. 1 ccm der Phenylhydracinlösung zeigt im allgemeinen 0.040—0.043 g Furfurol an. Die Phenylhydracinlösung muss jeden Tag frisch hergestellt werden, denn sie verändert ihren Titer ziemlich schnell, so dass ältere Lösung einen geringeren Furfurolwert besitzt als frische.

Reine Arabinose oder Xylose, sei es mit, sei es ohne Beimischung anderer Stoffe, z. B. Dextrose, gaben uns Zahlen, welche zwischen 45 und  $52\,^{\circ}/_{o}$  Furfurol schwankten, und zwar bei geringeren Mengen Penta-Glykosen etwas mehr als  $50\,^{\circ}/_{o}$ , bei grösseren etwas weniger, und in den meisten Fällen wird man der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man die Zahl  $50\,^{\circ}/_{o}$  als Durchschnittsausbeute festhält.

Es geht hieraus hervor, dass keineswegs die aus der Gleichung

 $C_5 H_{10} O_5 = C_5 H_4 O_3 + 3 H_2 O$ 

sich berechnende Menge Furfurol entsteht, und dies ist sehr erklärlich, denn es finden stets bedeutende Nebenreaktionen statt, so ist der Destillationsrückstand immer von Humin ganz braun gefärbt, und Säuren flüchtiger und nichtflüchtiger Natur bilden sich, wie Conrad und Guthzeit schon bei Arabinose bemerkt haben 1).

GÜNTHER und Tollens haben bei Anwendung von je 5 g Material z. B. folgende Mengen an Furfurol erhalten: Kirschgummi 15  $^{0}/_{0}$ ; Gummi arabicum 14  $^{0}/_{0}$ ; Weizen- und Haferstroh 13  $^{0}/_{0}$  <sup>2</sup>). Folglich sind in dem von uns untersuchten Kirschgummi 30  $^{0}/_{0}$ , in dem betr. Gummi arabicum 28  $^{0}/_{0}$ , den Stroharten 26  $^{0}/_{0}$  Penta-Glykosengruppen vorhanden.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 18, S. 2906.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Eine Reihe kleinerer Zahlen hat Stone kürzlich nach der früheren Furfuramid-Methode gewonnen und veröffentlicht (s.u.). Ber. d. d. ch. Ges. 23, S. 3791.

Substanzen, welche keine Penta-Glykosen enthalten, wie Stärke und Rohrzucker, haben auf diese Weise untersucht nur  $^1/_4$ — $^1/_3$   $^0/_o$  Furfurol gegeben; Steinnussspähne, welche bekanntlich beim Hydrolisieren grosse Mengen Mannose liefern, haben uns nur 1  $^0/_o$  Furfurol gegeben.

In den letzten Monaten haben G. de Chalmot und Tollens 1) statt der titrimetrischen Bestimmung des Furfurols, letzteres in Asbestfiltrierröhren gewogen, und wir glauben auf diese Weise noch etwas genauere Resultate mit nicht mehr Mühe und Zeitaufwand als früher zu erhalten. Zugleich haben wir die Operation des Destillierens etwas verbessert.

Statt des Ölbades wenden wir ein Bad aus Rose's Metall an, welches viel reinlicher und angenehmer ist. In den 300 ccm-Kolben, welcher 5 g Stroh oder dergl. und 100 ccm Salzsäure von 1.06 spez. Gew. enthält, lassen wir nicht noch verdünntere Salzsäure, sondern solche von derselben Stärke eintropfen und verkürzen auf diese Weise die Zeit der Zersetzung von 4 Stunden auf 2 Stunden. Das gesammelte Destillat wird mit trockenem Pulver von kohlensaurem Natron gesättigt, mit Essigsäure eben sauer gemacht, zu 500 ccm ergänzt, mit einem geringen Überschuss einer wässerigen Lösung von 10 g Phenylhydracin und 6 g Eisessig in 100 ccm versetzt und stark umgerührt; nach 1/2 Stunde filtriert man durch Asbestfiltrierröhren, wäscht mit Wasser aus und saugt möglichst trocken.

Die Röhren werden nun in einem einfachen Trockenapparat auf  $50-60^{\circ}$  erwärmt, während mit der Saugpumpe ein Strom getrockneter Luft hindurchgesogen wird. Nach ca.  $1^{1}/_{2}$  Stunden ist das Rohr trocken, man wägt es, wäscht mit Alkohol, dann Wasser des Hydrazon heraus, trocknet das Rohr wieder und wägt es zurück.

Aus dem Hydrazon erhält man durch Multiplikation mit 0.516 das Furfurol und addiert zu dem letzteren 0.0250 g, d. h. die Furfurolmenge, welche dem in Lösung gebliebenen Hydrazon entspricht, welche Zahl durch besondere Versuche von uns ermittelt worden ist.

Reine Arabinose lieferte im Durchnitt 48.72 % Furfurol, reine Xylose 56.25 % Furfurol, Penta-Glykosen durchschnittlich also 52.5 % Furfnrol. Wenn sehr wenig Penta-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 24, S. 694.

Glykose gegenwärtig ist, erhält man prozentisch etwas mehr Furfurol als bei grösseren Mengen.

Hierauf sind eine Anzahl von vegetabilischen Produkten mit Salzsäure destilliert und die Furfurolmengen auf Arabinose, resp. Xylose nach obigen Ansätzen umgerechnet. Stets wurden 5 g, (resp. bei Kirschgummi 2 g) angewandt.

So haben sich z. B. folgende Durchschnitts-Zahlen ergeben:

Kirschgummi	endung) ·				•	51.0°/0	Arabinose	`				
Weizenstroh											Auf bei	
Haferstroh		•	•	•	•	•	•	•	24.4 "	"	100° getr. Substanz	
Erbsenstroh		•			•	•	•	•	16.5 "	<b>,</b> •		
Buchenholz		•	•	•	•	•	٠	•	22.4 "	Arabinose	berechnet.	
Tannenholz		•	•	•	•	•	•	•	9.0 "	**		
Rohfaser aus	faser aus Haferstrob					•			13.9 "	Penta-Glykosen	,	

Zwischen den Doppel-Analysen waren höchstens 0.6  $^{\rm o}/_{\rm o}$  Differenz.

Steinnussspähne haben wieder nur wenig Furfurol geliefert. Das Nähere wird später ausführlich mitgeteilt werden.

Es stimmen diese Zahlen, wenn sie auch viel grösser sind, doch einigermassen zu einer grösseren Anzahl von Prozentwerten an Furfurol, welche W. E. Stone<sup>1</sup>) auf die ältere Weise, d. h. durch Destillation mit Schwefelsäure aus einer Reihe von agrikulturchemisch wichtigen Stoffen gewonnen hat. Maiskolben, Biertreber, Gummiarten, Stroh haben erhebliche und zum teil recht beträchtliche Mengen Furfurol geliefert, und enthalten somit grössere Mengen Penta-Glykosen.

Es folgt aus allen diesen Zahlen, dass manche der als Nahrungsmittel für Menschen oder Tiere benutzten Stoffe grössere Mengen Penta-Glykosen enthalten, und dass es infolge dessen, falls es darauf ankommt, genaue Kenntnis der Zusammensetzung dieser Stoffe zu gewinnen, nötig ist, die Pentosen auf die beschriebene Weise zu bestimmen, und dies wird umso nötiger sein, wenn es sich herausstellen sollte, dass die Pentosen sich im Organismus anders verhalten als die eigentlichen Glykosen, d. h. wenn sie vielleicht mehr oder auch weniger nährend sind als Dextrose, Lävulose u. s. w.

Jedenfalls ist, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, die althergebrachte Bestimmung der "stickstofffreien Extraktstoffe", so bequem sie auch

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23, S. 3793.

ist, und so viel Nutzen sie auch geschafft hat, in jetziger Zeit der Erweiterung bedürftig.

Mehrere physiologische Fragen von grösstem Interesse schliessen sich an die Auffindung der Penta-Glykosen in zahlreichen Nahrungsmitteln. Es muss genau studiert werden, wie sich Arabinose und Xylose im menschlichen oder tierischen Organismus verhalten, ob sie so leicht wie Dextrose, Lävulose u. s. w. im gesunden Organismus assimiliert und verbrannt werden, ob dies vielleicht gar leichter als bei jenen geschieht, ferner ob die Penta-Glykosen in Fällen von Diabetes, in denen der Mensch die genossenen Kohlenhydrate nicht verarbeiten kann, vielleicht als Ersatz der letzteren dienen können u. s. w.

Es sind in anderen Laboratorien zur Lösung einiger dieser Fragen Versuche unternommen worden, welche hoffentlich Aufschluss gewähren werden.

Bei Gelegenheit der Prüfung von Reaktionen der Kohlenhydrate haben wir auch die Glycuronsäure,  $C_6\,H_{10}\,O_7$ , als den Kohlenhydraten nahestehende Substanz in den Kreis der Untersuchung gezogen und gefunden, dass merkwürdigerweise diese Substanz genau die Reaktionen der Penta-Glykosen zeigt. Es war uns dies möglich, da Prof. Külz uns freundlicherweise etwas dieser seltenen Substanz und mehrerer Derivate geschickt hat.

Die Glycuronsäure, sowie sämtliche Derivate derselben, welche wir von Prof. Külz erhalten haben, nämlich die Euxanthinsäure, die Urochloralsäure, die Urobutychloralsäure zeigen beim Erwärmen mit dem Phloroglucinreagens und dem Orcinreagens genau die gleichen Farbenreaktionen 1) wie die Penta-Glykosen, und die roten, resp. (beim Orcinreagens) blauen Reaktionsflüssigkeiten zeigen am Spektralapparat dieselben schönen Absorptionsstreifen, welche oben beschrieben worden sind.

Beim Destillieren von Glycuronsäure mit Salzsäure erhielten Günther und Tollens 46 % der Glycuronsäure an Furfurol, somit fast dieselbe Menge wie aus den Penta-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 254, S. 333 Anm.

Glykosen, und es liegt nahe, über den Zusammenhang dieser Substanz mit den Penta-Glykosen Spekulationen zu machen.

Wir wollen uns der letzteren aber enthalten und nur anführen, dass wir zur Prüfung der Angabe von v. Udbansky<sup>1</sup>), dass Eiweissstoffe mit Säuren Furfurol entwickeln, Caseïn auf die beschriebene Weise mit Salzsäure destilliert und darauf das Furfurol bestimmt haben. Es stellte sich hierbei heraus, dass nur Spuren Furfurol entstehen. Arabinose oder Xylose entstehen also bei Zersetzung des Caseïns nicht oder nur in sehr geringer Menge, und es ist folglich dasselbe der Fall, was sich auch in Hinsicht der Entstehung von eigentlichen Kohlenhydraten (d. h. Dextrose, Lävulose, Galaktose) aus Eiweissstoffen ergeben hat, denn nach den Versuchen von Wehmer und Tollens, bei welchen Caseïn und Fibrin beim Erhitzen mit Salzsäure keine gewinnbare Menge Lävulinsäure gegeben haben, können bei Zersetzung mit Salzsäure keine erhebliche Mengen der genannten Kohlenhydrate abgespalten sein.

Es können somit aus den untersuchten Eiweissstoffen höchstens ganz geringe Mengen Penta- oder Hexa-Glykosen entstehen.

Über einige beim Oxydieren von Arabinose und Xylose entstehende Säuren.

Von Interesse war die Untersuchung und Vergleichung der mit Brom, sowie Salpetersäure aus den beiden Penta-Glykosen entstehenden Produkte, von welchen von vornherein die Verschiedenheit je nach dem Ausgangsprodukt zwar wahrscheinlich, jedoch keineswegs gewiss war.

Arabinose bildet nach R. W. BAUER <sup>2</sup>), sowie KILIANI <sup>3</sup>) mit Brom Arabonsäure  $C_5$   $H_{10}$   $O_6$  und mit Salpetersäure Trihydroxyglutarsäure  $C_5$   $H_8$   $O_7$ , und analogerweise waren beim Arbeiten mit Xylose die isomeren Säuren Xylonsäure und Xylo-Trihydroxyglutarsäure zu erwarten.

Die letztgenannte Säure haben Wheeler und Tollens 4) wenigstens mit Wahrscheinlichkeit erhalten, und die Xylonsäure Allen und Tollens. Gleichzeitig mit Xylose wurde

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, S. 393.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 30, S. 367; 34, S. 46.

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem, Gesellsch. 21, S. 3006.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 254, S. 318.

stets Arabinose derselben Operation unterworfen, und die erhaltenen Oxydationsprodukte sind vergleichend untersucht worden.

Es zeigte sich bald, dass die aus der Xylose entstehenden Säuren viel weniger leicht rein zu gewinnen sind, als die aus der Arabinose sich bildenden, und dass sie und ihre Salze viel schwerer krystallisieren als die letztere.

# Xylonsäure und Arabonsäure C5 H10 O6.

6 g Xylose, 30 g Wasser und 7 g Brom wurden in einer Flasche bei gewöhnlicher Temperatur 24—36 Stunden unter mehrfachen Umschütteln sich selbst überlassen, und darauf im Wasserbade erwärmt. Nach Umänderung der braunen Farbe in Gelb wurde mit Bleioxyd erwärmt, vom Bromblei filtriert und, entweder nach Entfernung der bleibenden kleinen Menge Brömmetall mit kohlensaurem Silberoxyd, oder auch ohne dies mit kohlensaurem Calcium oder Strontium gesättigt.

Das Strontiumsalz,  $(C_5 H_9 O_6)_2 \bar{Sr} + 8^{1/2} H_2 O$  haben wir in viereckigen Plättchen krystallisiert erhalten, es verwittert an der Luft, indem  $2^1/2 H_2 O$  fortgehen, und bei  $100^{\circ}$  getrocknet ist es wasserfrei. Es ist möglich, dass statt  $8^1/2 H_2 O$  etwas mehr, wohl  $9 H_2 O$ , in den ursprünglichen Krystallen enthalten sind. Das Salz ist rechtsdrehend, und  $(\alpha) D$  des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes in  $4.3^{\circ}/_{\circ}$  iger Lösung war  $= + 12.1^{\circ}$ .

Das Calciumsalz (C<sub>5</sub> H<sub>9</sub> O<sub>6</sub>) 2 Cu haben wir nie krystallisiert erhalten, wir haben es nur amorph durch Fällung mit absolutem Alkohol aus der wässerigen Lösung gewinnen können.

Auch die Zink-, Silber- und Kaliumsalze haben wir nicht in Krystalle überzuführen vermocht. Ebenso wenig die freie Xylonsäure.

Die Polarisation der Xylonsäure bestimmten wir, indem wir xylonsaures Strontium in Wasser lösten, die dem Strontium äquiealente Menge Salzsäure zusetzten und darauf zum bestimmten Volum auffüllten.

Sofort abgelesen war die Drehung links, nach 4 Stunden dagegen Null und nach 24 Stunden nicht unbedeutend rechts geworden, und (a) D ca. = + 17.5  $^{\circ}$  (auf Xylonsäure  $C_5$   $H_{10}$   $O_5$  berechnet).

Die gleichzeitig zum teil von Herrn Schnelle hergestellten arabonsauren Salze krystallisierten unvergleichlich viel

schneller und besser, so das Calciumsalz und das Strontiumsalz. Das arabonsaure Strontium ist frisch hergestellt.

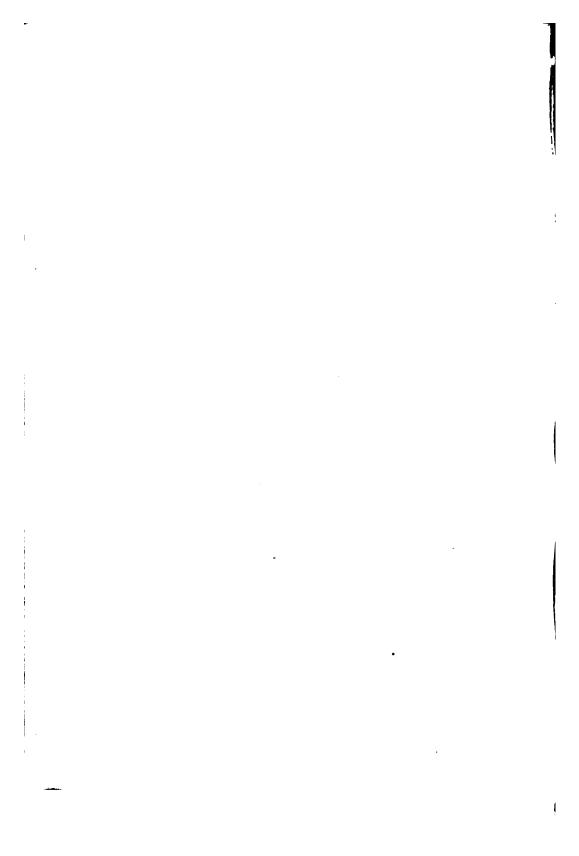
 $(C_5 H_9 O_6)_2 Sr + 7^1/2 Mol.$ , nach dem Liegen an der Luft bleibend annähernd  $5 H_2 O$ , und bei  $100^\circ$  wird das Sals wasserfrei. Es dreht rechts aber viel schwächer als xylonsaures Strontium,  $(\alpha) D = +1.96^\circ$ . Arabonsaures Strontium mit Salzsäure, also freie Arabonsäure, verhält sich ebenfalls anders als Xylonsäure, denn sie dreht zwar anfänglich, wie letztere, schwach links, diese Drehung wird jedoch beim Stehen nicht rechts, sondern sie verstärkt sich und wird allmählich ziemlich beträchtlich, so dass  $(\alpha) D$  nach 2 Tagen  $(\alpha) D = -44.9^\circ$ .

Xylonsäure und Arabonsäure sind somit ganz verschieden von einander.

Zur Gewinnung der zweibasischen Säure  $C_5\,H_8\,O_7$ , welche der Trihydroxyglutarsäure aus Arabinose entspricht, haben wir die Vorschrift Kiliani's zur Oxydation der Arabinose befolgt, indem wir je 5 g Xylose mit 12.5 ccm Salpetersäure von 1.2 spez. Gew. bei sehr gelinder Wärme oxydierten und abdampften. Der gummiartige, nur sehr wenig Oxalsäure enthaltende Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Calcium gekocht und filtriert.

Nach einigen Tagen waren Krystalle angeschossen, aber leider nur in einer Portion 0.9 g, in den anderen nur sehr wenig. Aus den Mutterlaugen fällte Alkohol amorphe Salze.

Die Krystalle zeigten annähernd die Zusammensetzung  $C_5 H_6 O_7$ .  $Ca + H_2 O_7$ , also diejenige des trihydroxyglutarsauren Calciums, die aus der Lösung gefällten dagegen entsprechen besser der Formel  $(C_4 H_7 O_5)_2 Ca$ , d. h. eines trihydroxybuttersauren Calciums, welches durch Verlust von  $CO^2$  aus dem erstgenannten Salze entstanden sein kann, doch zeigen die a. a. O. befindlichen Zahlen, dass die beiden Salze nicht völlig von einander getrennt worden sind.



# Beiträge zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalte.

(Mitteilung aus dem tierchemischen Institut der Universität Breslau.)

Von

### L. GRAFFENBERGER, Assistent.

Unter den vielen für den quantitativen Nachweis freier Salzsäure im Magensafte angegebenen Bestimmungsweisen zeichnet sich die Methode von J. Sjöqvist 1) durch verhältnismässige Leichtigkeit und Einfachheit der Ausführung aus. Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass die im Magensaft enthaltenen Säuren durch kohlensaures Baryum neutralisiert werden, die Baryumsalze der organischen Säuren sodann beim Verkohlen und nachfolgendem schwachen Glühen in kohlensaures Baryum übergehen, während das gebildete Chlorbaryum unverändert bleibt und durch heisses Wasser in Lösung gebracht, mit dichromsaurem Kalium in essigsaurer Lösung, unter Anwendung von salpetersaurem Silber oder besser Tetramethylparaphenylendiaminpapier als Indikator, titriert wird.

Diese Methode wurde von R. v. Jaksch<sup>2</sup>) dahin modifiziert, dass statt der Titration das in Lösung gegangene Chlorbaryum als schwefelsaures Baryum gewichtsanalytisch bestimmt wird. Und zwar verfährt v. Jaksch folgendermassen: "10 ccm Magensaft werden mit einem Tropfen neutraler Lackmustinktur versetzt und kohlensaures Baryum hinzugefügt, bis das Gemenge nicht mehr rot gefärbt erscheint. In einer Platin- oder Nickelschale wird sodann auf dem Wasserbade zur Staubtrockne gebracht und durch allmähliches Erhitzen die organische Substanz verbrannt. Der kohlehaltige Rückstand wird alsdann wiederholt

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XIII, 1 u. 2 (1889).

<sup>2)</sup> R. v. Jaksch, Monatshefte f. Chemie 1889, 211-213.

mit heissem Wasser extrahiert und filtriert, so dass das Filtrat 80—100 ccm nicht überschreitet. Die Bestimmung des in Lösung gegangenen Baryums geschieht, wie schon oben erwähnt, gewichtsanalytisch als schwefelsaures Baryum. R. v. Jaksch, der den Verlauf der Salzsäuresekretion im Magen eines Kindes feststellte, hat mit seiner Methode Salzsäuremengen von 0.0871 bis 0.0009 g bestimmt und sagt darüber: "Es lassen sich noch mehrere Milligramme Salzsäure mit ziemlicher Sicherheit bestimmen; unter diesem Werte wird die Bestimmung ungenau, und treten im Verhältnis zu der Menge der vorhandenen Salzsäure grosse Differenzen auf. In keinem Versuche überschritt die Differenz zwischen der vorhandenen und gefundenen Menge Salzsäure 0.0018 g".

Bei der Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalte von Kaninchen wurden Werte erhalten, welche die Wirklichkeit weit zu übersteigen schienen. Im Auftrage des Herrn Professor Dr. Weiske führte ich daher, um den Wert dieser Methode nochmals zu prüfen, die nachstehenden Untersuchungen aus.

Den erforderlichen kohlensauren Baryt stellte ich mir dar durch Fällung von absolut kalkfreiem Chlorbaryum, aus ammoniakalischer Lösung, mittels kohlensaurem Ammonium und Auswaschen, bis keine Chlorreaktion mehr vorhanden war.

50 ccm der bei allen nachfolgenden Untersuchungen angewandten verdünnten Salzsäure gaben gewichtsanalytisch, als Chlorsilber bestimmt, 0.8800 und 0.8812 g Ag Cl = 0.2235 und 0.2237 g HCl =  $M:0.2236=0.45\,^{\circ}/_{0}$  Salzsäure.

Da kohlensaures Baryum in Wasser nicht ganz unlöslich ist, (Fresenius giebt an, dass 1542 Teile heisses Wasser 1 g lösen), so bestimmte ich zunächst, wie viel bei der Behandlung von kohlensaurem Baryum, in der Art und Weise, wie es diese Methode erfordert, in Lösung gehen. Es fanden sich in 100 ccm des betreffenden Filtrates als Mittel aus zwei Bestimmungen 0.0018 Ba  $SO_4 = 0.0006$  HCl. Da ferner auch eine anfangs vermutete Bildung von Ätzbaryum, falls nicht stärker erhitzt wird, als zur Verkohlung der organischen Substanz nötig ist, nicht beobachtet werden konnte, so glaubte ich von Anbringung einer Korrektur absehen zu können.

Der von v. Jaksch vorgeschlagene Zusatz von Lackmustinktur wurde, da ein Tropfen keine deutliche Färbung gab,

unterlassen und vorsichtig so lange kohlensaures Barvum zugefügt, bis beim Umrühren die Flüssigkeit von ungelöstem kohlensauren Baryum trübe erschien; dagegen wurde stets genau bis zu 100 ccm Filtrat ausgewaschen.

Zunächst prüfte ich jetzt in dieser Art und Weise 50 ccm der angewandten Salzsäure und fand 0.7182 und 0.7167 g Ba  $SO_4 = 0.2250$  und 0.2245 g HCl = M: 0.2248 = 0.45 % Salzsäure, also genau die gleiche Menge, wie sie bereits vorher gewichtsanalytisch als Ag Cl bestimmt worden war.

Um nun weiter den eventuellen Einfluss anwesender organischer Säuren kennen zu lernen, setzte ich 0.1 g Essigsäure, 0.05 g Buttersäure und 0.05 g Milchsäure, ferner 0.2 g Essigsäure, 0.1 g Buttersäure, 0.1 g Milchsäure zu 50 ccm der betreffenden Salzsäurelösung hinzu. Die Bestimmung ergab 0.7162 und 0.7135 g Ba  $SO_4 = 0.2245$  und 0.2236 g HCl = M: 0.2241= 0.45 % Salzsäure. Kleine und grössere Mengen organischer Säuren beeinflussen also das Resultat nicht.

Um ferner die eventuelle Wirkung anwesender Chloride zu prüfen, wurde zu 50 ccm Salzsäurelösung 0.5 g Kochsalz und zu 25 ccm Salzsäure 1.0 g Kochsalz zugesetzt. Die erhaltenen Resultate: 0.7205 g und 0.3589 g Ba  $SO_4 = 0.2257 \text{ g}$  und  $0.1124 \text{ g HCl} = M: 0.2253 = 0.45 \, ^{0}/_{0} \, \text{HCl}, \text{ zeigten, dass auch}$ die Anwesenheit von Chloriden ohne Einfluss ist.

Ebenso erhielt ich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chloriden und organischen Säuren, nämlich: 1.0 g und 1.5 g Kochsalz, 0.2 g und 0.3 g Essigsäure, 0.2 g und 0.3 g Milchsäure auf 50 ccm Salzsäurelösung gute Resultate, wie folgende Zahlen ergeben: 0.7208 g und 0.7290 g BaSO<sub>4</sub> == 0.2258 g und 0.2274 gHCl = M : 0.2266 = 0.45 % Salzsäure.

Bekanntlich binden Eiweisskörper Salzsäure. Um nun zu prüfen, wie sich diese Methode der HCl-Bestimmung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eiweissstoffen verhält, setzte ich 0.5 g und 1.5 g trockenes Eieralbumin zu 50 und 100 ccm der 0.45 % - Salzsäure und liess 20 Min. bei Zimmertemperatur einwirken, ehe ich die Bestimmung ausführte. Es wurden wiedergefunden 0.6889 g Ba  $SO_4 = 0.2158$  g = 0.43  $^{\circ}/_{\circ}$  HCl, und 1.3237 g Ba  $SO_4 = 0.4147$  g =  $0.42 \, {}^{\circ}/_{0}$  Salzsäure.

In derselben Art prüfte ich unter Zusatz von 0.5 und 1.0 g Fibrin zu 50 ccm der Salzsäurelösung. Die wiedergefundenen Salzsäuremengen waren: 0.6827 g Ba  $SO_4 = 0.2139 \text{ g} = 0.43 \%$ HCl und 0.6303 g BaSO<sub>4</sub> = 0.1975 g =  $0.40^{\circ}$ /<sub>0</sub> Salzsäure.

Als ich ferner unter denselben Verhältnissen die verdünnte HCl-Lösung 24 Std. lang bei Zimmertemperatur auf die Eiweisskörper einwirken liess, wurden bei Albumin 0.6854 g Ba SO<sub>4</sub> = 0.2147 g = 0.43  $^{\rm o}/_{\rm o}$  HCl und 1.3487 g Ba SO<sub>4</sub> = 0.4226 g = 0.42  $^{\rm o}/_{\rm o}$  Salzsäure ermittelt, bei Fibrin 0.6744 g Ba SO<sub>4</sub> = 0.2113 g = 0.42  $^{\rm o}/_{\rm o}$  HCl und 0.6809 g Ba SO<sub>4</sub> = 0.2133 g = 0.43  $^{\rm o}/_{\rm o}$  Salzsäure.

Ferner setzte ich zu je 50 ccm der verwandten Salzsäurelösung 0.25 und 0.5 g Albumin, 0.25 und 0.5 g Fibrin, 0.5 und 1.0 g Kochsalz, 0.1 und 0.2 g Essigsäure, 0.1 und 0.2 g Milchsäure, 0.1 und 0.2 g Buttersäure. Nach 24 stünd. Stehen bei etwa 30° wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und die Bestimmung ausgeführt. Die wiedergefundenen Mengen waren: 0.6832 g Ba  $SO_4 = 0.2140$  g = 0.43°/0 HCl und 0.6506 g Ba  $SO_4 = 0.2038$  g = 0.41°/0 Salzsäure.

Bei Gegenwart eines Eiweisskörpers wurde also in keinem Falle die ganze Salzsäuremenge wiedergefunden, sondern es fielen die Resultate stets etwas kleiner aus. Da sich nun ausserdem im Mageninhalte nach der Nahrungsaufnahme neben Eiweiss noch Peptone vorfinden und daher diese bei der Untersuchung des Mageninhaltes gleichfalls in Betracht kommen, so wurde auch der eventuelle Einfluss vorhandenen Peptons geprüft.

Nach Zusatz von 0.5 und 1.0 g Pepton zu 50 ccm der  $0.45\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ -Salzsäure wurden wiedergefunden: 0.7120 g und 0.7110 g BaSO<sub>4</sub> = 0.2230 g und 0.2227 g HCl = M: 0.2228 = 0.45  $^{\rm 0}/_{\rm 0}$  Salzsäure.

Bei Gegenwart von 0.5 und 1.0 g trockenen Peptons, 0.5 und 1.0 g Kochsalz, 0.1 und 0.2 g Essigsäure, der gleichen Menge Milchsäure und Buttersäure ergab die Bestimmung: 0.7192 und 0.7161 g BaSO<sub>4</sub> = 0.2253 und 0.2244 g HCl = M: 0.2248 = 0.45 % Salzsäure.

Da auch Stärke ein häufiger Bestandteil des Mageninhaltes von Tieren und Menschen ist, so setzte ich ferner zu 50 und 100 ccm der betreffenden Salzsäurelösung 0.5 und 1.5 g Stärke zu und liess 24 Std. in der Wärme bei 30° stehen. Auch hier wurden vollständig befriedigende Resultate, nämlich: 0.7199 und 1.4328 g Ba SO<sub>4</sub> = 0.2255 und 0.4489 g HCl = 0.45°/<sub>0</sub> Salzsäure erhalten.

Schliesslich bestimmte ich noch in folgender kompliziert zusammengesetzter Mischung die Salzsäure: 50 ccm Salzsäure-

lösung, 0.2 und 0.5 g Pepton, 0.2 und 0.5 g käufliches Pepsin, 0.1 und 0.2 g Essigsäure und Milchsäure, 0.05 und 0.1 g Buttersäure, 0.5 und 1.0 g Kochsalz, 0.5 und 1.0 g Stärke. Wiedergefunden wurden 0.7116 und 0.7076 g BaSO<sub>4</sub> = 0.2229 und 0.2217 g + HCl = M: 0.2223 = 0.45  $^{\circ}$ /<sub>0</sub> Salzsäure.

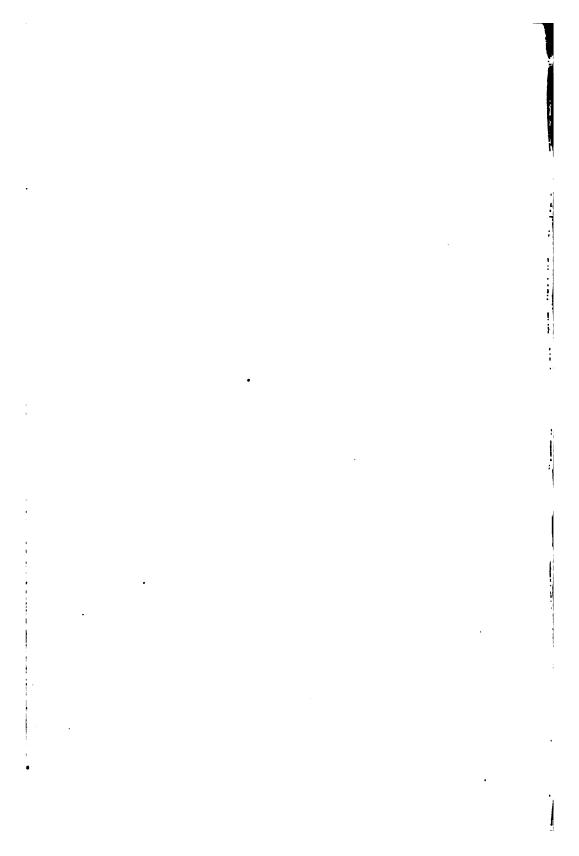
Sehen wir also von den bei Gegenwart von Eiweisskörpern erhaltenen Resultaten ab, so ergiebt sich, dass die gefundenen Mittelsummen folgende waren:

0.2236	bei	der Bestim	mung	ζ	als	3	•	•	Chlorsilber,
0.2248	,,	22 25	, `		na	ch	d	er	S-Methode,
0.2253	"	Gegenwart	von	•		•	•	•	Chloriden,
0.2241	"	,,	;;	•		•	•	•	organischen Säuren,
0.2266	"	"							organ. Säuren und Chloriden,
0.2228	"	27	"	•	•	•	•	•	Pepton,
0.2248	"	•,		•	•	•	•	٠	Pepton, Chloriden und organ. Säuren,
0.2250	"	. ,,	"		•		•		Stärke,
0.2223	"	"		•	•	•	•	•	Pepton, Pepsin, organ. Säu- ren. Chloriden und Stärke.

Der grösste absolute Fehler betrug älso, wenn wir die Bestimmung als Chlorsilber als Mittelwert annehmen, 0.003, mithin noch in keinem Falle  $0.01^{\circ}/_{0}$ .

Wir besitzen demnach in der Sjögvist'schen Methode, in der von R. v. Jaksch modifizierten Art, eine Bestimmungsweise der freien Salzsäure unter den verschiedensten für die physiologische Chemie in Betracht kommenden Verhältnissen, die einfach, billig und schnell ausführbar ist und gute Resultate giebt.

NB. Nachdem obige Arbeit abgeschlossen, erhielt ich durch ein Referat des Chem. Centralbl. (1891, S. 469) Kenntnis von der Arbeit A. Tanizky's: "Nachweis und quantitative Bestimmung der Salzsäure im Magensaft." Verfasser scheint, soweit sein Thema meine Arbeit streift, zu gleichen Resultalten gekommen zu sein.



## Die Cellulose und ihre Formen.

### Das Cellulosegummi.

Von

W. HOFFMEISTER, Insterburg.

Während ich in meinen Referaten 1) von der Ansicht ausging, dass die Cellulose in dem unveränderten Pflanzengewebe zum Teil als solche in verdünnten Alkalien löslich sein würde, falls nicht andere (inkrustierende) Substanzen ihre Löslichkeit hinderten, und diese eben hervortrete, sobald jene entfernt, liefern die folgenden Untersuchungen den Beweis, dass dies nicht der Fall ist, wenigstens nicht ausschliesslich. Möglich ist es allerdings, dass wirklich celluloseartige Körper die Cellulose begleiten, welche nur durch die inkrustierenden Substanzen derartig beeinflusst werden, dass sie für die Ätzalkalien wie für das Kupferoxydammoniak unzugänglich sind; bis jetzt aber ist dieses Verhalten für die ersteren noch nicht nachgewiesen.

Es dürfte aber auch äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich sein, einen strikten Beweis für die eine oder andere Möglichkeit zu liefern; denn wie man auch die Cellulose durch Lösungsmittel oder die inkrustierenden Substanzen in ihr durch zerlegende oder zerstörende Reagentien behandeln mag, immer wird die Form der Cellulose selbst verändert, und zwar in ausserordentlich leichter Weise.

Wesentlich durch Anregung von B. Tollens bin ich veranlasst gewesen, schon jetzt, während ursprünglich mir andere Ziele vorlagen, diesen Gegenstand zu verfolgen.

Die folgenden Untersuchungen wurden ausgeführt mit Kiefer- und Guajakholz, ferner mit Steinnüssen, Palmkuchen und Filtrierpapier.

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. 1888, S. 241 u. s. f. und 1889, S. 767 u. s. f.

Erstere werden auf die an anderen Orten beschriebene Weise mit Äther, Alkohol, Wasser in durchstreichendem Dampf, ferner mit verdünntem Ammoniak in der Kälte ausgezogen, die trockene Masse möglichst zerkleinert und nun mit 5  $^{\circ}/_{\circ}$ iger Natronlauge extrahiert.

Man erhält aus allen diesen, wie den anderen bisher untersuchten Stoffen, mehr oder weniger geringere oder grössere Mengen von Holzgummi. Ich behalte diese Bezeichnung bei als Kollektiv-Namen für alle derartige in Alkalien direkt lösliche Kohlehydrate, deren Formen ja, wie schon jetzt durch die Untersuchungen von Tollens, Bieler, Schulze und Andere bewiesen, verschieden sind.

Steinnüsse und Palmkuchen geben bedeutende Mengen davon, doch werde ich mich mit ihnen nur insofern beschäftigen, als ich sie zum Vergleich mit den in denselben Pflanzenstoffen enthaltenen, in Alkalien unlöslichen Kohlehydraten, welche zu nächst mit dem Kollektiv-Namen: "Cellulose" zu bezeichnen wären, heranziehe.

Bemerken will ich nur noch darüber, dass ich aus allen von mir untersuchten Holzgummi-Formen auch schon in 1-, 2-, 3- und mehrprozentiger Natronlauge lösliche Mengen erhalten habe, ferner dass sie sämtlich in Kupferoxydammoniak löslich waren und durch das von mir angewendete Chlorgemisch nicht zerstört wurden.

Nach der Extraktion mit Natronlauge wurden die Stoffe da, wo es erforderlich war: bei Kiefer- und Guajakholz, mit Chlorgemisch und verdünntem Ammoniak behandelt, wie in meinen Referaten angegeben. Bei dem Kieferholz wird nach einmaliger Behandlung sämtliche Cellulose in Kupferoxydammoniak löslich, nicht so beim Guajakholz. Hier bleibt selbst nach energischer Behandlung ein Teil der Cellulose unlöslich, der Rückstand behält eine gelbe Farbe bei, und sowohl Eisessig, als auch Ammoniak nach einander angewendet, lösen aus demselben die von mir in vorläufiger Mitteilung erwähnten inkrustierenden Substanzen, wodurch dann neue Mengen Cellulose in Kupferoxydammoniak löslich werden.

Noch ist die Behandlung mit Chlorgemisch beim Guajakholz nicht derartig energisch genug gewesen, um sämtliche Cellulose in Kupferoxydammoniak löslich zu machen. Hier also müssen Cellulose und inkrustierende Substanzen in hervorragender Weise mit einander verbunden sein.

Sowohl die aus diesen Stoffen durch Kupferoxydammoniak ausgezogene Cellulose, als auch die nach der Behandlung mit Eisessig und Ammoniak, sowie mit Chlorgemisch bleibenden Mengen direkt geben an  $5\,^{\circ}/_{\circ}$ ige Natronlauge erhebliche Mengen löslicher Kohlehydrate ab. Behandelt man die extrahierten Reste abermals und wiederholt mit einem von diesen Reagentien, so gelingt es schliesslich, sämtliche Cellulose in  $5\,^{\circ}/_{\circ}$ iger Natronlauge löslich zu machen.

Dabei habe ich einige quantitative Bestimmungen der erhaltenen gelösten Stoffe ausgeführt und gefunden, dass fast vollständig sämtliche Cellulose nach jedesmaligem Behandeln mit Chlorgemisch wieder erhalten werden kann. Der grösste Verlust (bei richtigem Verfahren) betrug nicht über 2 % der Gesamtcellulose.

Aber die Form war zum Teil verändert, und liess sich nach hinreichend häufig wiederholten Operationen gänzlich derartig umgestalten, dass sie vollständig in  $5\,^{\circ}/_{\scriptscriptstyle 0}$  - Natronlauge löslich wurde.

Die nach jeder Wiederholung erhaltenen Mengen enthielten ebenfalls schon in 1., 2., 3. etc. prozentiger Natronlauge lösliche Anteile.

Die zur Entfernung des Holzgummis extrahierten Steinnüsse und Palmkuchen geben an Kupferoxydammoniak die ersteren grosse, die letzteren geringere Quantitäten ab; aber auch diese sind dann grossenteils in 5 % iger Natronlauge löslich, sowie ebenfalls teilweise in den Verdünnungen derselben.

Um nun zu sehen, ob es überhaupt möglich ist, die Cellulose nach der Behandlung mit dem einen oder dem andern Reagens resp. Lösungsmittel unverändert (scheinbar) wieder zu erhalten, habe ich wiederholt alle oben angegebenen Stoffe, sowie Filtrierpapier und deren jedesmalige Rückstände mit Chlorgemisch in der Kälte und nachfolgender direkter Extraktion mit Natronlauge, sowie nach vorhergehender mit Kupferoxydammoniak, ferner mit Eisessig in der Wärme behandelt; wie aber auch die Cellulose erhalten wurde, immer war sie verändert; ja selbst die direkt aus Steinnüssen sowie Filtrierpapier nur mit Kupferoxydammoniak erhaltene, mochte nun die Fällung

durch Salzsäure ohne Vermeidung von Wärme oder nach freiwilligem Verdunsten des Ammoniaks mit Vermeidung derselben erfolgt sein, war teilweise löslich in Natronlauge geworden.

Es ist mir also nicht gelungen, unveränderte reine Cellulose zu erhalten; vielmehr hat sich gezeigt, dass sie zwar quantitativ, aber nur in veränderter Form zu gewinnen war. Aber die jedesmaligen Mengenverhältnisse sind allem Anschein nach, je nach Art des Rohmaterials, erheblich verschieden; denn während ich aus Steinnüssen und Palmkuchen grosse Quantitäten erhielt, der Verlauf der Wandlung überhaupt ein rascherer war, zeigte sich derselbe bei Kieferholz und Filtrierpapier weit langsamer. Ja es scheint, dass selbst bei verschiedener Behandlung einerseits mit Eisessig, andererseits mit Chlorgemisch bestimmte Mengen diese Umwandlung erleiden; dafür sprechen die annähernd übereinstimmenden Zahlen, die ich früher aus demselben Material bei der einen oder anderen Behandlung erhalten; doch müssen nach dieser Richtung weitere quantitative Bestimmungen ausgeführt werden.

Nach derselben hin sind auch die von mir an lebenden Pflanzen ausgeführten und als Vorversuche bezeichneten Untersuchungen kritisch durch weitere Forschungen zu beleuchten.

Schon jetzt halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass auch die eigentliche Cellulose, d. h. das reine Dextroseanhydrat, sich je nach dem Ausgangsmaterial verschieden verhalten wird; dafür spricht z. B. die leichte Wandlungsfähigkeit derselben aus dem Lindenholz gegenüber der aus Kieferholz.

Somit verändern Lösung in Kupferoxydammoniak nebst Wiedergewinnung aus diesem Lösungsmittel sowohl in der Wärme wie in der Kälte, Chlorgemisch, konzentrierte Säuren: Salzsäure in der Kälte, Eisessig in der Wärme, siedendes Wasser, siedende verdünnte Säuren und Alkalien, ganz besonders auch Wasser unter Druck bei höherer Temperatur etc. etc., sobald nur die Einwirkung den Schutz durch die inkrustierenden Substanzen überwindet, die Cellulose in dem angegebenen Sinne, oder mit weitergehender Zersetzung und schliesslicher Zerstörung, wie siedende Säuren und Alkalien, und es ist bis jetzt noch nicht gelungen, reine unveränderte Cellulose zu erhalten, und somit auch die Frage noch nicht beantwortet, ob es eine völlig einheitliche Form derselben in darstellbarer Menge in den Pflanzen giebt, oder ob nicht vielmehr nur untrennbare

Übergangsformen sich finden, welche weiter in der lebenden Pflanze fortwährend Umwandlungen erfahren und auch nur so entweder als ursprüngliche oder durch die Behandlung beeinflusste Übergangsformen zu gewinnen sind.

Leichter lässt sich entscheiden, ob bestimmte pflanzliche Stoffe, welche parallel nebeneinander in gleicher Weise durch Reagentien beeinflusst sind, je nach Art des Stoffes, verschiedene, aber bei ein und demselben Stoff konstante Mengen Cellulosegummi geben und dadurch beweisen, dass die Celluloseformen in der Pflanze von verschiedener Umwandlungsfähigkeit sind. Nach dieser Richtung sollen Untersuchungen angestellt werden.

Das Cellulosegummi bildet nach dem Trocknen gummiartige Massen, und es lässt insofern einen Unterschied schon äusserlich mit dem Holzgummi erkennen, als letzteres in den von mir geprüften Fällen bei geeigneter Behandlung als farbloses Pulver nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther erhalten werden kann, was bei ersterem weit schwieriger, vielleicht unmöglich ist; doch habe ich mich nach dieser Richtung nicht weiter bemüht.

Die Resultate obiger Untersuchungen sind also in Kürze folgende:

- 1. Bestätigt wird, dass vermittelst der Behandlung mit Chlorgemisch und Ammoniak die Cellulose sich quantitativ und rein gewinnen lässt. Bei direkter Behandlung erhält man sie plus der vorhandenen Menge holzgummiartiger Körper; will man letztere für sich gewinnen, so hat eine vorherige Extraktion mit Natronlauge stattzufinden.
- 2. Ebenso ist die Gewinnung, nur weit umständlicher, durch Behandeln mit Eisessig und Ammoniak in der Wärme möglich.
- 3. Bei diesen Behandlungen, sowie auch die einfache Auflösung in Kupferoxydammoniak, wird die Form der Cellulose zum Teil, und zwar je nach dem Ausgangsmaterial, mehr oder weniger verändert.
- 4. Auch die in Natronlauge, nicht aber in Kupferoxydammoniak direkt löslichen Kohlehydrate anderer Art sind je nach dem Ausgangsmaterial verschieden, und man würde somit von celluloseartigen Stoffen zu sprechen haben.
- 5. Auch die eigentliche Cellulose ist wahrscheinlich keine einheitliche Form. Darüber sind weitere Forschungen erforderlich.

Für die in Natronlauge löslich gewordene Form wählte ich auf den Vorschlag von B. Tollens statt der unrichtigen oder unrichtig zu deutenden Bezeichnung: "lösliche Cellulose" diejenige als: Cellulosegummi.

6. Auch dieses hat verschiedene Formen, und würde man

von cellulose-gummiartigen Stoffen zu reden haben.

Die nächstliegende Methode, unterscheidende Merkmale zwischen den bisher als Cellulose angesprochenen Kohlehydraten, soweit sie also in der ursprünglichen Pflanzensubstanz in verdünnten Alkalien unlöslich sind, sowohl solchen, welche das eigentliche Gerüst bilden, als auch solchen, welche neben dem reservestoffbildenden des Samens vorkommen oder auch zu diesem gehören, zu finden, ist die, die Zuckerarten daraus darzustellen.

Nach dieser Richtung hat mein erster Assistent, Herr H. Wende, einige Untersuchungen ausgeführt und zugleich auch zum Vergleich das Holzgummi verschiedenen Ursprungs heran-

gezogen, über welche er demnächst berichten wird.

Inzwischen ist die Beantwortung der Fragen bezüglich der Zucker- aus den Holzgummiarten, wie oben schon angedeutet, bereits von verschiedenen Seiten geschehen, und es konnte sich nach dieser Richtung in der That nur um Bestätigungen handeln. Ein Unterschied liegt nur darin, dass hier, wie besonders bei Palmkuchen, Steinnüssen und Kleien, doch auch bei anderen Stoffen, wenn auch in geringerer prozentischer Menge, von uns zuerst nur die in 5% - Natronlauge als Holzgummi gefundene Menge zu dieser Umwandlung benutzt wurde, während obige Forscher diese Trennung nicht ausgeführt haben.

Neu dagegen ist die von Herrn Wende auf meine Veranlassung gewonnene Thatsache, dass auch das Cellulosegummi, d. h. derjenige Stoff, welcher aus dem in Kupferoxydammoniak unlöslichen Rest, nachdem alle in Natronlauge und ersterem Reagens löslichen Kohlehydrate entfernt, nach Auslösen der inkrustierenden Substanzen, also aus dem nun eigentlichen Lignin gewonnen wird, ebenfalls noch (neben Dextrose) Pentaglycosen giebt. Wende erhielt darüber Bestätigung an Material von Kleie und Eschenholz.

Hiernach befinden sich auch in dem Lignin, also zugleich mit der Cellulose in Verbindung mit inkrustierenden Substanzen, noch pentaglykosegebende Kohlehydrate. Dadurch werden die von B. Tollens mir mitgeteilten Beobachtungen (nach Kochen der Rückstände mit Natronlauge) bestätigt, ebenso die von E. Schulze 1) beobachteten Erscheinungen mindestens teilweise erklärt.

Ein Anhalt zur Beantwortung der Frage, ob das Cellulosegummi auch als solches im Lignin vorkommt, lässt sich vielleicht
gewinnen durch Feststellung derjenigen Mengen desselben, welche
auf verschiedene Weise aus dem Lignin und der daraus
gewonnenen Cellulose desselben Stoffes erhalten werden.
Sind diese gleich oder doch annähernd gleich, so ist es wenigstens
möglich, dass es als solches vorkommen kann; sind sie ungleich,
so ist die Wahrscheinlichkeit grösser, dass es erst durch den
Einfluss der Reagentien entsteht.

Daran schliesst sich als zweite Aufgabe die Bestimmung der Mengenunterschiede der auf gleiche Weise aus verschiedenem Material gewonnenen Cellulosegummi, und zuletzt als drittes wieder diejenige aus dem selben Rohmaterial, aber zu verschiedenen Zeiten und Orten der Entwickelung durch dieselbe Methode.

Die Methodik der gleichzeitigen Gewinnung des Holzgummi, der Cellulose resp. des Cellulosegummi und der inkrustierenden Substanzen.

Da die nun folgenden Untersuchungen ganz ausserordentlich zeitraubend und umständlich sind, und ich mir diese Richtung der Forschung ganz und voll vorbehalten möchte, gebe ich noch einmal einen kurzen Umriss des Verfahrens, welches ich zur quantitativen Reindarstellung des Holzgummi, der Cellulose (Cellulosegummi), sowie zur Gewinnung der inkrustierenden Substanzen einschlage.

Das Rohmaterial wird successive durch Äther, Alkohol, Wasser und verdünntes Ammoniak in der Kälte oder doch bei nur wenig erhöhter Temperatur ausgezogen. Heisses Ammoniak löst in der That schon grössere oder geringere Mengen des Holzgummi. Dann erhält man das letztere durch Ausziehen mit 5 °/<sub>0</sub> - Natronlauge und Ausfällen durch Säure. Der Rest wird entweder noch zwar mit Kupferoxydammoniak extrahiert, um die ausserhalb des Lignin vorhandene Cellulose gesondert

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. XXIII, S. 2579-2583.

zu gewinnen, oder, wo das nicht erforderlich, direkt mit verdünntem Ammoniak im Wasserbade längere Zeit digeriert. den meisten unserer Holzarten, Samenschalen etc. ist es möglich, durch lange andauerndes wiederholtes Digerieren entweder mit zeitweiligem Extrahieren durch Kupferoxydammoniak, oder auch ohne dasselbe, sämtliche inkrustierende Substanzen auszuziehen, so dass nun die Cellulose in Kupferoxydammoniak löslich wird und aus dieser gewonnen werden kann. Die Operationen sind höchst zeitraubend. Stärke löst sich nicht in verdünntem Ammoniak; sie ist bei Material, welches diese enthält, entweder mit Eisessig, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, durch Digestion im Wasserbade bis zur Lösung auszuziehen, oder noch besser in geeigneter Weise mit einem Malzauszug. Nach längerer Digestion mit Ammoniak ist in dem ausgewaschenen Rückstand die Lignin-Reaktion verschwunden; kommt aber nach Auszug mit Kupferoxydammoniak wieder, wenn auch schwächer, Vorschein, bis die letzten Reste der Cellulose aus dem Lignin löslich geworden sind. Aus der Cellulose kann man dann das Cellulosegummi durch Natronlauge erhalten und zwar mit jeder Stärke derselben bis zu 5 % grössere oder geringere Mengen. Bei harten Hölzern: Pockholz, Mahagoni oder auch bei Kork, welche erstere weit weniger Cellulose und dementsprechend mehr inkrustierende Substanzen enthalten, ist das heisse Ausziehen mit Eisessig nicht zu vermeiden.

Aus dem Eisessig- und Ammon-Auszug gewinnt man die inkrustierenden Substanzen oder Spaltungsprodukte derselben.

# Über eine aus Quittenschleim entstehende Zuckerart.

Von Dr. R. W. BAUER.

100 g mit Alkohol in der Wärme extrahierter Quittenschleim, und zwar die in kaltem Wasser löslichen oberflächlichen Zellen der Samen der Quittungsfrüchte (Cydonia vulgaris) bis zur Trockne eingedampft, wurden mit 110 g H, SO, und 400 g H<sub>2</sub>O 4 Stunden der Temperatur eines siedenden Wasserbades ausgesetzt. Da nur wenig Veränderung in der aufgequollenen Masse eingetreten war, wurde mit 400 g H, O und 10 g H, SO, der abgepresste Rückstand von neuem gekocht, der gebildete Zucker abgepresst und der Rückstand zum dritten Male mit 300 ccm 5% iger Schwefelsäure gekocht, wobei er sich nicht vollständig gelöst hatte. Die abgepressten Zuckerlösungen wurden mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, eingedampft und mit Alkohol der gebildete Zucker ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde im Exsiccator neben stärkster Schwefelsäure stehend einer langsamen Verdunstung überlassen. Es resultierte 0.468 g nach 5 Jahren unkrystallisierter Zuckersyrup, der im Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat polarisiert bei 1 dm Länge anfänglich + 6.7°, nach 36 Stunden + 5.0° die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkte. Also

$$(\alpha)$$
 D =  $\frac{5.0 \cdot 0.3457 \cdot 15}{0.468}$  =  $+$  55.4°

oder das Rotationsvermögen, wie Dextrose.

Die Phenylhydrazinreaktion mit 0.936 g Phenylacetat und 2.808 g Natriumacetat ergab ein citronengelbes, in mikroskopischen Nadeln krystallisiert Glukosazon vom Schmelzpunkt 204°C., also das Derivat der Dextrose.

Ferner wurden 25 g Quittenschleim mit 25 g  $\rm H_2\,SO_4$  und  $^1/_2$  l  $\rm H_2\,O$  4 Stunden auf einem Sandbad in einem Kolben mit

aufgesetztem Rohr gekocht, der unverzuckerte Rest mit 20 g H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> und 380 g H<sub>2</sub> O gekocht wieder gekocht und mit 45 g Schlemmkreide neutralisiert, eingedampft und eine alkoholische Lösung der entstandenen Zucker mit Tierkohle dreimal aufgekocht. Es wurden beim Stehenlassen neben stärkster Schwefelsäure im Exsiccator so 2.602 g erhalten, welche in wässerigem Alkohol gelöst, mit Knochenkohle erwärmt und nach 12 Stunden filtriert wurden. Die Lösung war noch weingelb, konnte aber polarisiert werden und drehte bei 1 dm + 8.3° S. V. S. Das Volumen betrug 26.9 ccm. Die optisch-aktive Masse 1.514.

$$(\alpha) D = \frac{8.3 \cdot 0.3457 \cdot 26.9}{1.514} = 50.98,$$

also das Rotationsvermögen des Traubenzuckers wurde auch bei einer wiederholten Darstellungsweise wiedergefunden.

# Mitteilungen aus der Pflanzenphysiologischen Versuchs-Station zu Tharand.

# XLVII. Über die Beziehungen verschiedener Bakterien- und Schimmelpilz-Arten zu Futtermitteln und Samen.

Von

Dr. LORENZ HILTNER, Assistent.

### 1. Methode zur Frischebestimmung der Futtermittel und Mehle.

Gelegentlich der Verhandlungen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen zu Speier im September 1889 bezeichnete es Professor Dr. Emmerling 1), der Referent über Futtermittelkontrolle, als wünschenswert, "wenn einzelne Versuchsstationen oder verwandte Anstalten sich mit der Natur der in den Futtermitteln auftretenden Bakterien zunächst rein wissenschaftlich näher beschäftigen möchten, damit allmählich eine sichere Basis gewonnen werde, aus welcher sich vielleicht eine bakteriologische Prüfungsmethode werde ableiten lassen, die auch praktisch verwertbare Befunde zu Tage fördern kann". Bevor dieser Wunsch in Erfüllung gegangen, glaubt Emmerling vor Anwendung der bakteriologischen Methode zur Qualitätsbestimmung der Futtermittel warnen zu müssen, da der Boden, auf dem diese Methode ruht, für den vorliegenden Zweck noch zu wenig bearbeitet und daher zu unsicher sei. In den meisten Fällen konnte er den Bakterienbefund nicht verwerten und "die Zeit, die ihrer Beobachtung gewidmet wurde, war daher meist nutzlos verloren". Dagegen liefert die von ihm schon seit Jahren ausgeübte Methode, welche in der Kultivierung des Futtermittels mit Wasser im Brütofen 24 Stunden lang bei

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. 1890, Bd. XXXVII, S. 38.

35°C. besteht, und nur die auftretenden Schimmelrasen berücksichtigt, nach seinen Angaben "in vielen Fällen greifbare und sofort verwertbare Resultate."

Bereits im Jahre 1887 habe ich in einer kleinen Arbeit: "Die Bakterien der Futtermittel und Samen" 1) den Nachweis zu führen versucht, dass diese Methode, so sehr sie auch zur raschen Orientierung geeignet erscheint, wegen ihrer natürlich auch von Emmering nicht verkannten Einseitigkeit leicht zu Irrtümern nach der einen oder anderen Seite führen kann. So wird, um nur ein Beispiel anzuführen, in einem von einer grossen Menge Penicilliumsporen durchsetzten Mehl bei 35°C. nur wenig Mycel zur Entwickelung gelangen, da diese Schimmelart, welche sich besonders häufig in Futtermitteln findet, das Optimum des Mycelwachstums bei 26°C., das der Gonidienbildung bei 22°C. hat 2), während umgekehrt wenige Mucorsporen bei der ihnen günstigen Temperatur innerhalb 24 Stunden bereits einen stattlichen Rasen erzeugen können.

Ich werde im Folgenden den Nachweis führen, dass ein Futtermittel, je nach dem Material, aus dem es hergestellt ist, und den äusseren Umständen, welche auf dasselbe einwirken, sehr verschiedenartige Zersetzungen eingehen kann, die durch das Auftreten ganz bestimmter Pilz- oder Bakterienarten charakterisiert sind. Schimmelbildung tritt nur in einigen speziellen Fällen ein, andere, bei welchen die Qualität des Futtermittels sicher sehr ungünstig beeinflusst wird, sind gerade durch das vollständige Fehlen von Schimmel gekennzeichnet.

Obgleich die hiesige Versuchs-Station die Futtermittel-kontrolle bereits im Jahre 1888 an die Station Möckern abgegeben hat und sich uns daher seit dieser Zeit nur hier und da noch Gelegenheit bot, an eingesandtem Material Untersuchungen anzustellen, haben wir, mit Studien über die Bakterien und Pilze der Samen beschäftigt, eine Methode zur Qualitätsbestimmung der Futtermittel ausgearbeitet, von der ich bestimmt hoffe, dass sie auch praktisch verwendbar ist. Sie besteht in der Anwendung des Gelatineverfahrens und schliesst sich im wesentliehen an die von Hueppe<sup>8</sup>) angegebene Methode der Erd- und Schlammunter-

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XXXIV, S. 391.

<sup>2)</sup> Nach Eisenberg, Bakteriologische Diagnostik.

<sup>3)</sup> HUEPPE, die Methoden der Bakterienforschung 1889. 4. Aufl.

suchung an. Während die Digestion bei 35° uns nur darüber belehrt, ob ein Futtermittel Sporen von Schimmelpilzen enthält, die bei dieser Temperatur auskeimen, giebt das Gelatineverfahren eine vollkommene Aufklärung darüber, ob und welche Zersetzungen in dem Mehl bereits vor der Zeit der Untersuchung stattgefunden haben, indem dasselbe gestattet, sämtliche entwicklungsfähige Keime von Schimmelpilzen und Bakterien, die in einem Futtermittel enthalten sind. der Zahl und Art nach zu bestimmen. Dabei ist die Untersuchung durchaus nicht zeitraubend, vorausgesetzt, dass die zur Verwendung gelangenden Glasgefässe und sonstigen Utensilien in sofort gebrauchsfähigem Zustand stets zur Hand sind, ebenso steriles Wasser immer zur Verfügung steht.

Soll die Operation ausgeführt werden, welche ich hier so eingehend beschreiben will, dass sie auch den Nichtbakteriologen verständlich wird, so wägt man zunächst eine beliebige Menge, etwa 1/1 g des zu prüfenden Mehles in einem sterilen Wägegläschen ab. Ist das Futtermittel nicht von mehlartiger Beschaffenheit, so verwendet man zweckmässig nur diejenigen Teile, welche sich durch das Sieb 0,5 cm schlagen lassen. Mittelst eines ausgeglühten Platinspatels entnimmt man nun vorsichtig aus dem Wägegläschen eine geringe Menge und verteilt dieselbe entweder direkt in flüssig gemachter Gelatine oder wenn eine Verdünnung vorgenommen werden soll, zunächst in einer bestimmten Menge sterilen Wassers. Durch Zurückwägen des Wägeröhrchens wird das genaue Gewicht der übertragenen Mehlpartikelchen Die Zahl der in den Mehlen und Futtermitteln festgestellt. enthaltenen Keime ist fast stets so gross, dass wir schon seit längerer Zeit nur mehr mit Verdünnungen arbeiten. Zu diesem Zwecke verwenden wir kleine mit Watte verschliessbare Glaskölbchen, welche bis zur Marke genau 100 ccm Wasser fassen. Vor Eintragen des Mehles wird der Wattepfropfen oberflächlich abgebrannt. Ist durch längeres Schütteln das Mehl vollständig im Wasser verteilt, so entnimmt man rasch mit einer kleinen Pipette 1 ccm Wasser und setzt dasselbe zu der kurz vorher in einer Petri'schen Schale ausgegossenen Gelatine. Bei einem vermutlich grossen Keimgehalt des Mehles verteilt man zweckmässig 1 ccm Wasser auf mehrere Schalen; stets sind überhaupt zur Kontrolle mindestens 3-4 Parallelversuche auszuführen.

Die Petrischen Schalen, kleine kreisrunde Doppelschalen, sind gerade für unsere Zwecke wegen ihrer Handlichkeit äusserst empfehlenswert. Als Nährmedium dient gewöhnliche Fleischpeptongelatine. Über Fälle, wo Agar oder anders präparierte Gelatine Verwendung fand, werde ich im 2. Abschnitt berichten. Nach dem Erstarren der Gelatine in den Schalen stellt man letztere zweckmässig in einen 20° Raum oder bewahrt sie bei gewöhnlicher Zimmertemperatur auf. Schon nach 2—3 Tagen werden die sich entwickelnden Kolonien sichtbar und am 5. Tage sind dieselben bereits durch ihre Farbe und sonstigen Eigenschaften deutlich zu unterscheiden, so dass dieser Tag zum Abschluss des Versuches geeignet ist, wenn auch in der Folgezeit manchmal noch eine geringe Vermehrung der Kolonien stattfindet.

Man nimmt nun zunächst eine Zählung der Kolonien vor, wozu die Schalen am besten auf eine quadrierte Glasfläche gestellt werden, deren Unterseite geschwärzt ist. Es braucht wohl kaum der Erwähnung, dass dieselben Fehler, welche bei der Bestimmung des Keimgehaltes von Wasser und noch mehr von Erdproben sich ergeben, auch hier auftreten, so dass die durch eine einfache Rechnung ermittelte Zahl der Keime pro Milligramm des Mehles nur einen annähernden Ausdruck für den wirklichen Gehalt repräsentiert. Doch wird dadurch der Wert des Verfahrens gerade in unserm Fall kaum herabgedrückt, denn noch vielmehr als die Zahl der Keime sind die Arten derselben von Bedeutung. Auf dieselben, welche zum Teil bisher noch nicht beschrieben sind, näher einzugehen, behalte ich mir für den folgenden Artikel vor. Hier will ich nur noch in Kürze einige Versuche erwähnen, welche ausgeführt wurden, um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen.

Ein Maismehl, dass uns im Oktober 1889 eingesandt wurde, ergab in 3 Versuchen einen Gehalt von:

1. 2. 3.	Ba	kterien 59 84 80	Schimmelpilze 169 126 147	8umme der Keime in 1 mg 228 210 227
	Mittel:	74.3	147.3	221.6.

Das Mehl war in Bezug auf seine Qualität nach diesem Zahlenbefund und nach den auftretenden Arten noch als gut zu bezeichnen.

Während der folgenden Wochen stand ein Teil dieses Maismehles in einem verschlossenen, ein andrer in einem offenen Glasgefäss im botanischen Laboratorium der Versuchs-Station, welches um diese Zeit bereits geheizt wurde. Mit beiden Proben wurde nach Ablauf von 10 Tagen der Versuch wiederholt. Im ersterwähnten Fall ergab sich ein Gehalt von:

1. 2. 3.	Bakterien 123 126 123	Schimmelpilze 172 153 127	Summe der Keime in 1 mg 295 279 250	
U.	Mittel: 124	150.6	274.6.	-

Das Mehl im offenen Gefäss ergab:

1. 2. 3.	Ва	akterien 75 50 30	Schimmelpilze 150 130 148	Summe der Keime in 1 mg 225 180 178
Э.	Mittel:	51.6	142.6	194.3.

Die Zahl der Schimmelpilze ist also fast gleichgeblieben In der That kann ja auch eine Vermehrung vorhandener Schimmelsporen nur erfolgen, wenn sich neue Fruchtträger bilden, was in einem lufttrockenen Mehl natürlich ausgeschlossen ist. gegen schwankt der Bakteriengehalt in bemerkenswerter Weise. In dem Mehl, welches vollständig austrocknete, verminderte sich derselbe, indem ein Teil der vorhandenen Keime die Entwicklungsfähigkeit verlor, im verschlossenen Gefäss dagegen nahm derselbe etwas zu.

Mit andern Futtermittelproben ausgeführte ähnliche Untersuchungen haben stets analoge Resultate ergeben. Wenn aber die leisesten Veränderungen, die in einem Futtermittel vor sich gehen, durch unsere Methode noch in exakter Weise nachgewiesen werden können, so wird selbstverständlich jede durch Organismen veranlasste Zersetzung eines Mehles durch dieselbe deutlich erkannt werden.

Will man aus der Menge und den Arten der in einem Futtermittel enthaltenen Keime einen Schluss auf die Qualität desselben ziehen, so ist es natürlich unbedingt notwendig, zunächst die Rolle kennen zu lernen, welche diese Keime in den Mehlen Hierzu giebt es zwei Wege, welche ich beide eingeschlagen habe; nämlich:

1. Man prüft die in Reinkultur gewonnenen Arten, soweit sie nicht schon bekannt sind, auf ihre physiologischen Eigenschaften. 2. Man bringt gesonderte Partieen frischer Futtermittel, deren Keimgehalt genau bekannt ist, unter die verschiedensten Bedingungen in Bezug auf Feuchtigkeit, Temperatur etc. und sucht an der Hand der oben beschriebenen Methode innerhalb gewisser Zeitabschnitte die Veränderungen zu studieren, welche im Keimgehalt dabei vor sich gehen.

Auch in Bezug auf diese zum Teil umfassenden Versuche muss ich auf den folgenden Artikel verweisen, da die vorliegende Mitteilung lediglich den Charakter eines Vorberichtes haben soll. In einem dritten Artikel endlich sollen die Beziehungen der verschiedenen von mir in Reinkultur gewonnenen Bakterien und Schimmelpilze zu dem Rohmaterial der Futtermittel und Mehle, nämlich zu den verschiedenen Samenarten, erörtert werden.

# Fachliterarische Eingänge.

- Seventh Annual Report of the Agricultural Experiment Station of the Uni-
- versity of Wisconsin. June 30, 1890. Madison. 1890. IV u. 2. 80 S. U. S. Departement of Agriculture. Division of Chemistry.
  Bullettin No. 27. The Sugar-Beet Industry. Culture of de Sugar-Beet and Manufacture of Beet Sugar. By H. W. WILEY, Chemist. No. 28. Proceedings of the Seventh Annual Convention of the Association of official
- agricultural Chemists. H. W. WILEY. Washington 1890.

  U. S. Departement of Agriculture. Office of Experiment Stations. W. O. Atwater: Experiment Stations Record. Vol. 2. No. 1-11. Washington 1890/91.
- Aus dem Laboratorium der k. k. chemischen-physiol. Versuchs-Station für Wein- u. Obstbau zu Klosterneuburg bei Wien. No. 13 u. 14. Klosterburg 1890. 8.
- XIII. Jahresbericht d. Centralausschusses d. Kgl. Landw. Gesellschaft zu Celle, erstattet von E. Michelsen. Hildesheim. 1890. 8.
- A. Jörgensen: Die Mikroorganismen d. Gärungsindustrie. Berlin. 1890. 8. Dr. W. KRÜGER: Berichte d. Versuchs-Station f. Zuckerrohr in West-Java.
- Kagok Tegal (Java). Heft I. Dresden 1890.

  Protokolle d. Sitzungen d. Central-Ausschusses d. k. Landw. Gesellschaft.
- Central-Verein f. d. Provinz Hannover. Celle. 62. Jahrg. Protokoll v. 23. Juli 1889 u. P. v. 19—21. Nov. 1889. Hannover 1890. 8. 200 S. Le Prove di Congimazone e'i conti Cultiari del Grano. Lettura Fatta alla R. Accademia Ecconomico-Agraria del Georgofili nell Adunanza ordinaria del di 6 Luglio 1890. Da G. Caruso. Firenze 1890. 30 S. 8. Dr. F. HOLDEFLEISS: Bericht über Kartoffelbau-Versuche, ausgeführt auf Versuchestenze de Breelenze 1990.
- anlassung d. Breslauer landw. Vereins i. J. 1889. Breslau 1890. 8. 50 S.
- Prof. Dr. Fesca: Beiträge zur Kenntnis d. Japanischen Landwirtschaft. Berlin (Parey) 1890. 8. 277 S.
- H. Heine: Die Braugerste, ihre Kultur u. Eigenschaften f. d. Malzbereitung.

  Gekrönte Preisschrift. Berlin 1889. 8. 164 S.
- E. F. LADD: Report of the Chemist to the New-York Agric. Exp. Station. Geneva N.-Y. Extr. from the Eighth Ann. Report of the New-York
- Agric. Exp. Station for 1889. 8.

  Report of the chemical Departement. Extracted from the second Annual report of the Experiment Station Kansas State Agric. College. Mannathan. Topeka 1890. 8.
- Dr. A. Petermann: L'Analyse du Sol. Méthode suivie à la Station Agronomique de l'état à Gembloux. Bruxelles 1891. 8. 63 S.
- Bulletins de la Station Agronomique de L'Etat à Gembloux. No. 46 u. 48. Bruxelles 1891. 8.
- F. W. HILGARD: University of California. Agricultural Experiment Station. Berkeley, Cal. Bulletin No. 91. 1891. 8.
- L. Grandeau: Annales de la Science Agronomique française et étrangère. Sous les Auspices du Ministère de l'Agriculture. Septième Année. Tome I u. II. Paris 1890/91.

Kalmar Kemiska Stations och Frokontrollanstalts Årsberättelser för 1890. Kalmar 1891. 8. 34 S.

Om kornodlingen in om landet och de åtgarder som bora vidtagas till dess höjande. Framställning of Direktör Zetterlund Orebro till 6 redforanden i komiten för kornodlingens hezande fabrikaren och riddaren af K. W. O. Anders Burholm. Stockholm. Orebro 1891. 41 S. 8.

Relatorio Annual da Estacão Agronomica de Campinas em 1889. Aprensentado ao Snr. Ministro da Agricultura Commercio e Obras Publicas. Ca Republica aos Estados uni dos do Brazil. Por seu Director Prof. Dr. Phil. F. W. DAFERT M. et Sao Paulo 1890. 76 S.

Delaware College Agric. Exper. Station. Bull. No. X. Newark. Delaw. 1890.

The Pennsylvania State College Agric. Exper. Station. Bulletin Nr. 12. (W. M. FREAR and G. L. HOLTER: Simple Methods of Determining Milk

Fat.) 1890. 8.

Memoranda of the Origin Plan and Results of the Field a. other Experiments conducted on the Farm and in the Laboratory of Sir John Bennet Lawes, at Rothamsted Herts, also a statement of the Present and Previous Cropping of the arable Land not under Experiment. June 1890. 41 S.

H. H. WILEY: Proceedings of the Seventh Annual Convention of the Association of Official Agric. Chemists held at the U.S. National Museum August 28/30. 1890. No. 28. Washington 1890. 8. 238 S.

University of California. Agric. Exp. Station Berkley. Bull. No. 39. No. 88. (E. W. HILGARD: The use of Fertilizers in California. 8. 4 S.) No. 89. Berkley 1890. 8.

University of California. College of Agriculture. Report of the Professor in Charge to the President. Beeing a part of the biennial report of the regents of the University for 1889/90. By E. W. HILGARD. Sacramento 1890. 8. 14 S.

Eighth Annual Report of the Board of Control of the State Agric. Exper. Station at Amherst, Mass. 1890. Publ. Docum. No. 33. Boston 1891. 8. 324 S. No. 39. 1891. 8. 12 S.

State of Connecticut. Annual Report of the Connecticut Agric. Exper. Station. For 1890. New-Haven 1891. 8. 207 S.

Prof. Dr. O. Drude: Handbuch der Pflanzengeographie. Stuttgart (Engelhorn) 1890. 8. XVI u. 582 S.

P. P. Dehérain. Annales Agronomiques publiées sous les auspices du Ministère de l'Agriculture. Paris (G. Masson) 1890. 8. 48 S. Tome XVI. No. 1.

Third Ann. Report of the Storrs School Agric Exper. Station. Storrs, Conn. 1891. 8. 200 S.

The Pennsylvania State College Agricultural Experiment Station. Bulletin No. 13. Black Knot on Plums. A few Ornamental Plants. October 1890.

Third Ann. Report of the Agric. Exper. Station Ithaca N.-Y. 1890. Cornell University College of Agriculture. 8. VI. 54 S.

Massachusetts State Agricultural Experiment Station. Bulletin No. 37—39. 1891. 8. 3—12 S.

Dr. J. KLEIN: Bericht über die Thätigkeit d. milchw. Instituts zu Proskau f. 1889/90. 8. 36 S.

Protokolle d. Sitzung d. Central-Ausschusses d. k. landw. Gesellschaft, Central-Verein f. d. Provinz Hannover zu Celle vom 18-20. November 1890. Hannover 1891. 8. 144 S.

The Journal of the Royal agricultural Society of England. Volume I. Part IV. No. IV. London (J. Murray) 1890. 8. Berättelse om verksamheten vid Keiserliga Finska Hushållningssällskapets Kemiska ock Frökontrollstation i Abo under år 1889. Abo 1890. 8. 28 S.

Bericht über d. Verhandlungen u. Beschlüsse d. internationalen land- und forstw. Congresses Wien 1890 im Auftrage d. Congress-Comités bearbeitet von Dr. Max Ritter v. Proskowetz. Wien 1890.

Mededeelingen van het Proefstation "Midden-Java" te Semarang. Dr. F. Benecke: Abnormale Verschijnselen bij het Suikerriet. Sema-

rang 1890. 8. 53 S.

Derselbe: Voorstel tot eene nieuwe wyze van Benaming der Stekken van het Suikerriet door Dr. F. BENECKE. Semarang 1890. 8. 8 S. Derselbe: Over het gewicht en de Uitbreiding van het Wortelstelsel by het Suikerriet. Semarang 1890. 8. 10 S.

Derselbe: Over de juiste Benaming der Generaties van Suikerriet en van Suikerriet-Stekken, geteelt mit Import-Stekken. Semarang 1890. 8. 4. S. Derselbe: P het mogdyk mit typische "Serch"-Stekken gezond Suikerriet te teelen? Semarang 1890. 8. 10 S.

Derselbe: Over de med roodkleuring gepaard gaaende verrotting der Stekken van het Suikerriet. Semarang 1891. 8. 24 S.

Allmänna Svenska. Utsädesföreningens Årsberättelse för 1889. 1890. 8. 143 S.

Mitteilungen d. chemisch-technischen Versuchs - Station d. Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in d. Oestr.-Ungar. Monarchie.

F. STROHMER: Die technische Entwicklung der Zuckerindustrie in Oesterreich.

A. STIFT: Analysen einiger Zucker aus d. Zeit d. Einführung d. Rübenzucker-Industrie in Oesterreich-Ungarn.

Derselbe: Aschenbestimmung in Rohrzucker und zuckerhaltigen Substanzen unter Anwendung von Oxalsäure. Wien 1890. 8.

Second annual Report of the Board of Managers of the Rhode Island Agric. School and Exper. Station made to the General Assembly. Part I. State agric. Exper. Station. Providence 1890. 8. 124 S.

University of Nebraska. IV. Ann. Report of the Agric. Exper. Station of Nebraska. Lincoln, Nebr. U. S. A. 1891. 8. 63 S. Bulletin of the Agric. Exper. Station of Nebrasca. Lincoln Nebr. 1891. 8.

Abhandlungen herausgeg. vom naturwiss. Verein zu Bremen. XII. Band, I. Heft. Bremen. 8. 172 S.

Meddeelingen on Bosichten der Gelderel Committee in the State of State of Control Committee in the State of State of Control Committee in the State of State of Control Committee in the State of State of Control Committee in the State of Control Committee in the State of Control Committee in the State of Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control Control C

Mededeelingen en Berichten der Geldersch-Overijselsche Maatschappy van Landbouw over 1890 II en 1891 I. Lochem 1890/91. 8.

PAUL WAGNER: Die rationelle Düngung d. landw. Kulturpflanzen. Darmstadt. 8. 1891 IV. 36 S.

A. PFEIFFER: Die Arillargebilde der Pflanzensamen. Leipzig. 1891. 8. 53. S. Bulletin of the Agriculture Experiment Station of Nebraska. Vol. IV. April 15,

1881. Lincoln, Nebr. 8. 98 S. u. No. 17. 8. 72 S. 1390.

Jahresbericht der k. landw. Gesellschaft zu Celle f. d. Jahr 1890. Hannover

Arsberättelse för Frökontrollstationen a Nydala för 1890. Halmstadt 1891. 8. The Pennsylvania State College Agric. Exper. Stattion. Bulletin No. 15 u. **27. 1891. 8.** 

Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Udgivne ved Laboratoriets Bestyrelse. Tredie Bind. Kjöbenhavn 1891. 106 S.

5e Jaarverslag van het Bestuur van het Proefstation "Midden - Java". Boekjaar 1890/91. Semarang 1891. 8. 21 S.

Prof. G. Thoms: Die Ergebnisse der Düngerkontrolle 1890/91. 13. Bericht. Riga 1890. 8. 33 S.

F. FITTICA: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile andrer Wissenschaften. Für 1883, 3. Heft. Braunschweig 1891. 8.

Dr. Julius Kunn: Berichte aus dem physiol. Laboratorium u. d. Versuchsanstalt d. landw. Instituts der Universität Halle. 8. Heft. Enthält:

Dr. Hugo Kaull: Untersuchungen über die Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch bei gebrochenem Melken.

Dr. Ferd. Wohltmann: Ein Beitrag zur Prüfung d. Vervollkommung d. exakten Versuchsmethode zur Lösung schwebender Pflanzenu. Bodenkulturfragen.

Dr. Heine. Scheffler: Das Drainagewasser u. die durch dasselbe hervorgerufenen Verluste an Pflanzennährstoffen.

### Zur Statistik des landw. Versuchswesens.

Die an dem landw. Institut Alfonso's XII zu Madrid errichtete landw. Versuchs-Station veröffentlicht ihre unterm 26. Juni 1891 bestätigten Reglements, Instruktionen und Untersuchstarife. Direktor der Station ist Herr Jose Hurtando de Mendoza, Professor am genannten Institut. Ihm sind ein Adjunkt (landw. Ingenieur), landwirtschaftlich gebildete u. a. Hülfskräfte beigeordnet. Die Station verfügt über ein chemisches und physiologisches Labaratorium, ein meteorologisches Observatorium, Vorsuchsfelder und Versuchsställe, und ihre Untersuchungen erstrecken sich auf Bodenarten, Düngstoffe, Wasser, Moste und Weine, Milch u. a. Nahrungs- und Futtermittel und Samen.

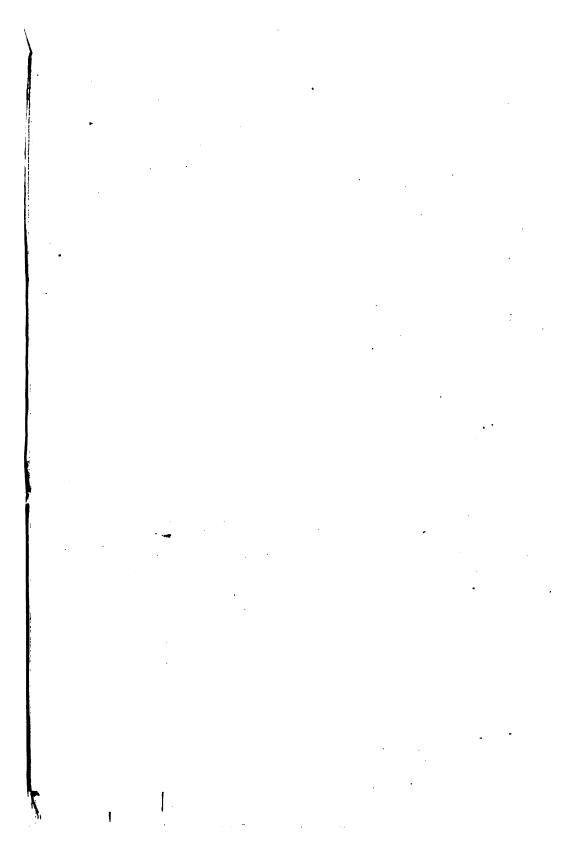
# Personal-Notizen.

Am 30. August 1891 starb am Schlagfluss Herr Hofrath Professor Dr. Leopold Just, Direktor der landw. botan. Vers.-Stat. zu Karlsruhe, im Alter von 50 Jahren.

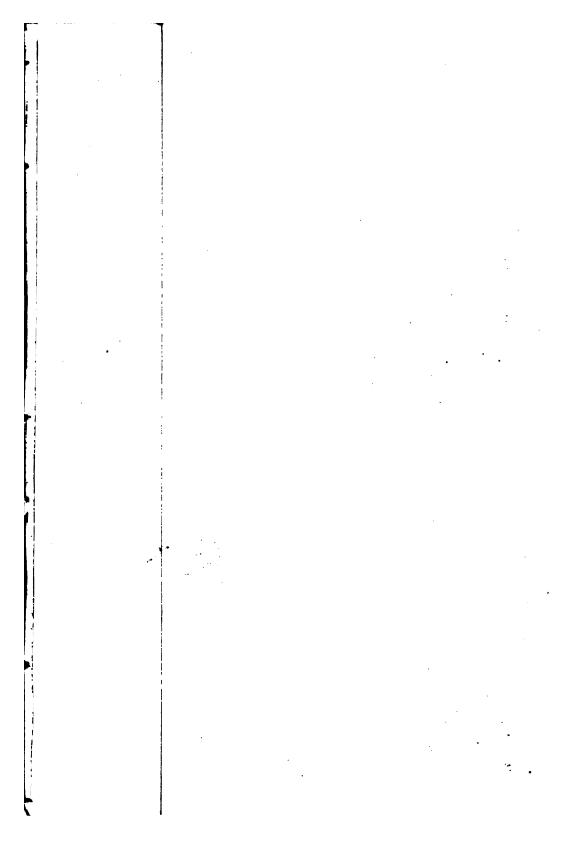
Professor Dr. M. FLEISCHER, Direktor der Moor-Versuchs-Station zu Bremen, ist als Nachfolger des Geh. Rat Landolt zum Professor der Chemie an der landw. Hochschule zu Berlin ernannt worden und wird noch im Herbst 1891 nach Berlin übersiedeln.

Professor Fleischer behält die Oberaufsicht über die Moor-Versuchs-Station zu Bremen bei, deren spezielle Leitung Dr. H. Tacke übernehmen wird.

Dem ausserordentlichen Professor an der Universität und Professor an der landw. Hochschule zu Berlin, Professor Dr. L. WITTMACK, ist der Charakter als Geheimer Regierungsrath verliehen worden.







OF NOW.

I. ÌI.



. .



.....



Wurzel von Robinia,

geimpft am 27. Juni mit Reinkultur von Bakterien aus Robiniaknöllchen. (Geerntet am 7. Oktober 1890.)

Verlag von PAUL PAREY in Berlin SW., 10 Hedemannstr.



Wurzeln von Robinien,

VII.

geimpft: III. am 7. Juni mit Erdextrakt von Erbsen, " VII. " 27. ", Reinkultur von Bakterien aus Erbsenknöllchen.





## Wurzelabschnitte von Robinia,

geimpft am 7. Juni mit Erdextrakt von:
1. Robinia. 2. Cytisus. 3. Robinia. 4. Erbsen.
(Geerntet am 7. Oktober 1890.)

Wanten was DATIT DADEN in Double Out 10 TT

PICH.

}

•

•



I. III. V.

## Erbsen,

geimpft am 14. August mit Reinkulturen von Bakterien aus: I. Erbsenknöllchen. III. Lupinusknöllchen. V. Robiniaknöllchen. (Photographiert am 9. Oktober 1890.)





Wurzel von Erbse,

geimpft am 14. August mit Reinkultur von Bakterien aus Erbsenknöllchen. (Geerntet am 21. Oktober 1890.)

Verlag von PAUL PAREY in Berlin SW., 10 Hedemannstr.



ł



Wurzel von Erbse,

geimpft am 14. August mit Reinkultur von Bakterien aus. Lupinusknöllchen. (Geerntet am 21. Oktober 1890.)

Verlag von PAUL PAREY in Berlin SW., 10 Hedemannstr.





Wirkung der Impfung einer von 6 Erbsen-Pflanzen

(am 18. Juli) mit Reinkultur von Bakterien aus Erbsenknöllchen. (Photographiert am 3. Oktober 1890.)